

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭60—9852

⑫ Int. Cl.⁴
C 22 C 38/00
38/04
38/10
// H 01 F 1/04

識別記号

庁内整理番号
7619—4K
7147—4K
7619—4K
7354—5E

⑬ 公開 昭和60年(1985)1月18日

発明の数 25
審査請求 未請求

(全 36 頁)

⑭ 高エネルギー積の稀土類-鉄磁石合金

⑮ 特 願 昭59—18178

⑯ 出 願 昭59(1984)2月3日

優先権主張 ⑰ 1983年6月24日 ⑱ 米国(US)

⑲ 508266

⑳ 1983年10月26日 ㉑ 米国(US)

㉒ 544728

㉓ 発 明 者 ジョン・ジェー・クロート

⑮ 出 願 人 ゼネラル・モーターズ・コーポ
レーション

アメリカ合衆国48077ミシガン
・スターリング・ハイツ・パー
クロフト・ウェイ4666
アメリカ合衆国48202ミシガン
・デトロイト・ウエスト・グラ
ンド・ブルヴァード3044

㉔ 代 理 人 弁理士 岡部正夫 外6名

明 細 書

1. 発明の名称 高エネルギー積の稀土類-鉄
磁石合金

2. 特許請求の範囲

- 1 硬質磁性合金組成物が、ネオジムおよび
プラセオジムから成る群から選ばれた1種
以上の稀土類元素を少くとも約10原子%、
ホウ素を約0.5ないし約10原子%、およ
び鉄を含有し；該組成物は上記の成分の溶
融混合物を迅速に急冷することにより加工
され；合金中のホウ素の存在が合金の固有
保磁力とエネルギー積とを、同様の方法で
生成した実質的にホウ素を含まない同様の
合金に比べて増加させることを特徴とする
硬質磁性合金組成物。
- 2 硬質磁性合金組成物が、ネオジムおよび
プラセオジムから成る群から選ばれた1種
以上の稀土類元素を少くとも約10原子%、
ホウ素を約0.5ないし約10原子%、およ
び残余が鉄または鉄とコバルトとの混合物

(混合物中でのコバルトの量は鉄の約40
%未満である)から実質的に成り；該組成
物は上記加工成分の熔融混合物を迅速急冷
することにより加工され、合金中のホウ素
の存在が、ホウ素を実質的に含まない同様
の合金に比べてキュリー温度を高めること
を特徴とする硬質磁性合金組成物。

- 3 硬質磁性化された合金組成物が、1種以
上の稀土類元素を約10原子% (ただし全
稀土類元素含有量の少くとも80%はネオ
ジムとプラセオジムから成る群から選ばれ
る)、ホウ素を約0.5ないし約10原子%、
および残余に鉄および鉄とコバルトの混合
物 (ただし該コバルトの量は鉄の約40%
までである) から成る群から選ばれた1種
以上の遷移金属元素を含むことを特徴とす
る硬質磁性化された合金組成物。
- 4 硬質磁性微細結晶合金組成物が
 $RE_{1-x}(TM_{1-y}By)_x$ で表わされる組成式
を有し、式中REはネオジム及びプラセオ

ジウムよりなる群から選ばれた1種以上の稀土類元素、TMは鉄および鉄とコバルトの混合物（ここに鉄対コバルトの比は少くとも3対2である）よりなる群から選ばれた1種以上の遷移金属元素、及びBはホウ素元素であり；xは該組成物に存在する該遷移金属とホウ素の組合わせの原子分率であり、 $0.5 \leq x \leq 0.9$ であり；yは該組成物中の遷移金属とホウ素の合計量に基づくホウ素の原子分率であり、 $0.05 \leq y \leq 0.10$ であることを特徴とする硬質磁性微細結晶合金組成物。

- 5 永久磁石合金が、プラセオジウムおよびネオジウムから成る群から選ばれた1種またはそれ以上の稀土類元素と、鉄または鉄とコバルトの混合物（ただし鉄：コバルトの比は3：2より大きい）とホウ素とを含む混合物を溶融し迅速に急冷することによつて作られたものであることを特徴とする永久磁石合金。

(3)

力磁性組成物の製造法において、稀土類元素と遷移金属元素の該混合物にたいして約0.5ないし約10原子%のホウ素を加えることを特徴とする高保磁力磁性組成物の製造法。

- 8 永久磁石用の合金が、少くとも約50原子%の鉄と、該鉄の量の約40%までの量のコバルトと、0.05ないし10原子%のホウ素と、そして少くとも約10原子%の、ネオジウムおよびプラセオジウムから成る群から選ばれた1種以上の稀土類元素より成り、該合金中にはRE、TM、B₁のクリスタライトが主要な相として存在することを特徴とする永久磁石用合金。
- 9 クリスタライトの平均直径が400ナノメートル未満であることを特徴とする特許請求の範囲第8項に記載の合金。
- 10 硬質磁性合金組成物が少くとも約10原子%の1種またはそれ以上の稀土類元素（ここで該稀土類元素全体の少くとも60

(5)

- 6 硬質磁性合金組成物が、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、およびイツテルビウムよりなる群から選ばれた1種以上の稀土類元素（ここでプラセオジウムおよびネオジウムの他の稀土類元素の合計量にたいする割合は5：1より大きい）；鉄または鉄とコバルトの混合物（ここで鉄とコバルトの比は3：2より大きい）；および組成物にたいして0.5ないし10.0原子%の量のホウ素から成る混合物を溶融し迅速に冷却することによつて得られることを特徴とする硬質磁性合金組成物。
- 7 稀土類元素と遷移金属元素との混合物を溶融し、この溶融混合物を溶融容器の小さなオリフィスから、該オリフィスにたいして移動している冷却表面に、混合物が該表面上で速やかに冷却して磁化可能の固体を生成するように噴出することによる高保磁

(4)

原子%はプラセオジウムおよびネオジウムから成る群から選ばれる）、約0.5ないし10%のホウ素、および残余分として鉄および鉄とコバルトの混合物から成る群から選ばれた1種以上の遷移金属（ここでコバルトの量は合金中の遷移金属の約40原子%未満である）より成ることを特徴とする硬質磁性合金組成物。

- 11 組成物が少くとも5キロエルステッドの固有保磁力、及び少くとも約10メガガウスエルステッドの磁気飽和におけるエネルギー積により特徴付けられることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の硬質磁性合金組成物。
- 12 組成物が少くとも約7キロガウスの飽和の残留磁気により特徴付けられることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の硬質磁性合金組成物。
- 13 遷移金属が実質的に全て鉄であることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載

(6)

の硬質磁性合金組成物。

- 14 遷移金属が実質的に全て鉄であり、稀土類元素が実質的に全てネオジムであることを特徴とする特許請求の範囲第10項記載の硬質磁性合金組成物。



の合金より成ることを特徴とする永久磁石。



の合金より成ることを特徴とする永久磁石。



(式中REは1種以上の稀土類元素を表わし、稀土類元素の全量の少くとも60%はプラセオジムおよびネオジムから成る群から選ばれる)から成る永久磁石。



(式中REは1種以上の稀土類元素であり、少くとも60原子%はプラセオジムおよび/またはネオジムから成り; TMは鉄または鉄とコバルトの混合物であつて該混合物中の鉄のコバルトに対する比は約3:2より

(7)

り成り、該物体は実質的にネオジムおよび/またはプラセオジム、鉄、およびホウ素から成り、次の原子比 $(Nd, Pr)_{1-x}(Fe_{1-y}By)_x$ (式中 $0.5 \leq x \leq 0.9$ および $0.01 \leq y \leq 0.10$ である)より成ることを特徴とする磁石。

21 本質的に

(a) 鉄、または鉄と少ない量の他の非稀土類金属、

(b) ネオジム、プラセオジムおよびそれらと他の稀土類との混合物から成る群から選ばれた1種以上の稀土類元素、および

(c) ホウ素

より成る熔融物を制御された速度で急速に冷却し、微細結晶であり、熱処理なしに磁化され得る固体を生成させることを特徴とする高エネルギー積磁石の製造方法。

- 22 永久磁石を製造する方法において、原子割合で本質的に約50%ないし90%の鉄; 10%ないし40%の、ネオジム、プ

大きい; Bはホウ素である)の組成の合金より成る永久磁石。

- 19 永久磁石製造用の合金が、少くとも約10原子%の1種以上の稀土類元素(ここで該稀土類元素全体の少くとも約60原子%はプラセオジムおよびネオジムから成る群から選ばれる); 約0.5%ないし10原子%のホウ素; および残余分の鉄または鉄とコバルトの混合物(ここでコバルトの量は合金中の該遷移金属元素の約40原子%未満である)から成る混合物を、急冷された合金のクリスタライトの平均直径が約20ナノメートル未満となるように急冷し、次に該合金を、合金クリスタライト平均直径が約20ナノメートルをこえ約400ナノメートル未満に増加するような温度と時間に該合金を加熱することによつて得られることを特徴とする永久磁石製造用合金。

- 20 一般的に400ナノメートル未満の大きさの小クリスタライトで形成された物体よ

(8)

ラセオジムおよびそれらと少割合の他の稀土類元素との混合物から成る群から選ばれた稀土類元素; および0.5%ないし10%のホウ素から成る熔融物を調製し、かかる熔融組成物は生成する固体が有用な永久磁石に磁化され得るようになる速度で冷却されることができるものであり、該熔融物を過急冷して、熔融組成物から到達可能な磁氣的性質を得るように磁化させることができな固体を生成させ、該固体を加熱して磁化によつて過急冷された固体よりも良好な磁氣的性質を得ることができる状態に変化させることを特徴とする永久磁石の製造方法。

- 23 永久磁石を製造する方法において、原子割合で本質的に約50%ないし90%の鉄、10%ないし40%の、ネオジム、プラセオジムおよびそれらと少割合の他の稀土類元素との混合物から成る群から選ばれた稀土類元素; および0.5%ないし10%

(9)

-297-

(10)

のホウ素から成る熔融物を調製し、かかる熔融組成物を急速に冷却して、熔融組成物から到達可能な磁氣的性質を得るように磁化できる微結晶ミクロ構造の欠如した固体を生成させ、該固体を加熱して冷却したままの材料よりも良好な磁氣的性質を得るように磁化できる微結晶ミクロ構造を生成させ、次に該固体を冷却してそれ以上の結晶成長を防止することを特徴とする永久磁石製造方法。

- 24 永久磁石を製造する方法において、原子割合で実質的に約50%ないし90%の鉄；10%ないし40%の、ネオジム、プラセオジムおよびそれらと少割合の他の希土類元素との混合物から成る群から選ばれた希土類元素；および0.5%ないし10%のホウ素から成る熔融物を調製し、かかる熔融組成物を過急冷して、熔融組成物から到達可能な磁氣的性質を得るように磁化できる微結晶ミクロ構造の欠如した固体を生

(11)

ることを特徴とする永久磁石の製造方法。

- 26 式 $Nd_x Fe_{1-x} B_1$ で表わされる正方晶系結晶相を含む永久磁石合金。

- 27 式 $Pr_x Fe_{1-x} B_1$ で表わされる正方晶系結晶相を含む永久磁石合金。

- 28 式 $RE_x Fe_{1-x} B_1$ (式中REはネオジムおよび/あるいはプラセオジムである) で表わされる正方晶系結晶相を含む永久磁石合金。

- 29 結晶学的c軸の長さが約1218オングストロームでありa軸の長さが878オングストロームであることを特徴とする、特許請求の範囲第28項に記載の永久磁石合金。

- 30 結晶学的c軸が好ましい磁化軸であることを特徴とする、特許請求の範囲第28項に記載の永久磁石合金。

- 31 原子組成式 $(RE_{1-a} RE'_a)_2 (Fe_{1-b} TM_b)_2 B_1$ (ただし式中REはネオジムおよび/あるいはプラセオジムであり；RE'はイット

(13)

成させ、該固体を最高温度約1100°Kまで加熱して冷却したままの材料よりも良好な磁氣的性質を得るように磁化できる微結晶ミクロ構造を生成させ、次に該固体を冷却してそれ以上の結晶成長を防止することを特徴とする永久磁石の製造方法。

- 25 永久磁石を製造する方法において、原子割合で実質的に約50%ないし90%の鉄；10%ないし40%の、ネオジム、プラセオジムおよびそれらと少割合の他の希土類元素との混合物から成る群から選ばれた希土類元素；および0.5%ないし10%のホウ素から成る熔融物を調製し、かかる熔融組成物を過急冷して固体を生成させその中に結晶が存在するときにはその大きさが約20ナノメートル未満であるようにし、該固体を加熱して最大寸法が約20ないし400ナノメートルである結晶を含む微結晶ミクロ構造を生成させ；次にこれ以上の結晶の成長を防止するために該固体を冷却す

(12)

リウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イツテルビウム、およびルテチウムから成る群から選ばれた1種以上の希土類元素であり；TMはコバルト、ニッケル、マンガン、クロムおよび銅から成る群から選ばれた1種以上の遷移金属元素であり； $0 \leq a \leq 0.4$ および $0 \leq b \leq 0.4$ である)を持つことを特徴とする正方晶系結晶。

- 32 原子組成式 $RE_x TM_{1-x} B_1$ (式中REは1種以上の希土類元素であり、ネオジムおよび/またはプラセオジムが全希土類元素の少くとも約60%を構成し；TMは1種以上の遷移金属であつて、鉄が全遷移金属の少くとも約60%を構成する)を持つ正方晶系結晶構造を含む合金。

3 発明の詳細を説明

本発明は希土類元素、遷移金属元素、及びホウ素を含む永久磁石合金に関する。本発明

(14)

の譲受人に譲渡された米国特許出願第 274, 070 号(名称「高保磁力稀土類-鉄磁石」)、は新規硬質磁性組成物及びその製法を開示している。より具体的には、それは1種以上の遷移金属と1種以上の稀土類元素の合金化混合物に関する。これらの合金は熔融状態から、それらが粉末試料のX線回折により決定可能なような極めて微細の微細粒子結晶のミクロ構造をもつて固化するように、注意深く制御された速度で熔融状態から急冷(quench)される。これらの合金は飽和磁化後に少くとも約1000エルステッドの室温固有保磁力を有する。これらの磁石合金として好ましい遷移金属は鉄であり、好ましい稀土類元素はプラセオジム及びネオジムである。これらの構成成分が何故好まれるかという理由の中にはそれらの自然界における比較的な豊富さ、低コスト及び本来のより高い磁気モーメントがある。

本発明者は今回、本発明者による上記初期

(15)

ジム及びプラセオジムから作ることである。もう一つの目的は、これらの硬質磁性合金を熔融スピニング法或いは同様な迅速固化法により作ることである。

更に又本発明の目的は新規で、安定で、稀土類-鉄-ホウ素の金属間の極めて微細結晶構造の極性相を提供することである。更に特別の目的は、クリスタライト径が直接急冷或いは過急冷(over quench)及び引続く加熱処理により最適な単一磁性領域径に合致するように現われるようにその様な相の形成を制御することである。更に又別の目的は熔融スピニング法その他によつて迅速に急冷されたRE-Fe-B合金特にネオジム又はプラセオジム-鉄-ホウ素合金中にその様な最適領域径のクリスタライトを直接或いは間接的に形成することである。

更に本発明の目的は、低原子量稀土類元素と鉄の混合物中に適量のホウ素を加えて高い残留磁気及びエネルギー積を有する安定で極

(17)

の発見に対比して、著しく改良された特性を有する新規磁石群を発見した。本発明の目的は、極めて高い残留磁気及びエネルギー積並びに室温より十分高いキュリー温度を有する、極めて微細な粒子結晶構造を有する、稀土類元素及び鉄に基づく新規硬質磁性組成物を提供することである。本発明のもう一つの目的は、強い永久磁石が信頼性よく且つ経済的に製造されるように、熔融され迅速に急冷(quench)される合金中に、安定な微細結晶状の硬質磁性の稀土類元素及び鉄含有相を形成することである。

より具体的な目的は、1種以上の稀土類元素、1種以上の遷移金属元素及びホウ素元素の混合物を熔融し迅速に急冷することにより硬質磁性合金を作ることである。その様な合金は、ホウ素を含まない合金に比べてより高い固有保磁力及びエネルギー積を示す。更に特別の目的は、その様な高強度の磁石合金を鉄、ホウ素及び低原子量稀土類元素特にネオ

(16)

めて微細な結晶の金属間相の形成を促進することである。もう一つの特別な目的は構成金属元素を適当な割合で提供し、これらの新たな金属間相を形成し、次いでこれらの合金を得られる硬質磁性特性を最適化するように加工することである。

本発明の好ましい実施態様によれば、硬質磁性特性を有する合金は基本式

$RE_{1-x}(TM_{1-y}B_y)_x$ を有するように形成される。

この式においてREは1種以上の稀土類元素を表わす。稀土類元素は周期律表のIIA族のスカンジウム及びイットリウム及び原子番号57(ランタン)~71(ルテチウム)の元素を含む。好ましい稀土類元素はランタニド系列の低原子量元素であり、特にネオジム及びプラセオジムである。しかしながら、実質量の成る種のその他の稀土類元素も永久磁石特性を破壊しないかあるいは実質的に劣化することなしにこれらの好ましい稀土類元素

(18)

と混合することができる。

ここに、TMは鉄、或いはコバルトと混合された鉄、或いは鉄と少量のニッケル、クロム或いはマンガンなどの金属よりなる群から選ばれた遷移金属を表わす。
鉄はこの新規のホウ素含有磁性相の形成に必要であり、またその比較的高い残留磁気と低コストの理由により、望ましい遷移金属である。かなりの量のコバルトが、磁性に悪影響を及ぼすことなく鉄に混合され得る。ニッケル、クロムおよびマンガンを約10%以上含有させると一般に本発明のNd-Fa-B合金類の永久磁性に悪影響を及ぼすことがわかった。

最も好ましい合金は、稀土類元素Nd及び/又はPr、及び遷移金属元素Faを含有する。これらの軽稀土類-鉄の組合わせのすぐれた特性は、少くとも一部は軽稀土類元素と鉄間の強磁性結合によるものである。即ち、最適合金において、稀土類の軌道磁性モーメント(\vec{L})は鉄のスピンモーメント(\vec{S})と同一の平

(19)

に対して許容可能な範囲は $0.05 \leq x \leq 0.10$ 、好ましい範囲は $0.05 \leq x \leq 0.07$ である。
Bは全組成の約10原子%を超えて存在すべくではなく、好ましくは7%未満である。適当な微細結晶ミクロ構造をもつ合金中へきわめて少量のホウ素を添加すれば200℃或いはそれ以上の温度におけるRE-Fa合金、特に高鉄濃度を有するRE-Fa合金の保磁力を実質的に増大させることが見出された。事実、合金Nd_{0.5}(Fa_{0.5}B_{0.05})_{0.95}ははるかに高価なSmCo₅磁石の硬質磁性特性と実質的に匹敵する約20キロエルステッドを超える固有室温保磁力を示した。ホウ素の含有は又合金のエネルギー積を実質的に改良し、そのキュリー温度を上昇させた。

本発明による永久磁石合金は適当な重量割合の元素形態の稀土類、遷移金属及びホウ素を混合することにより作られる。この混合物をアーク炉熔解して合金インゴットを形成する。この合金を次いで石英るつぽ内で再溶融

(21)

行方向へ並び、その結果全モーメント(\vec{J})は $\vec{L} + \vec{S}$ に等しくなる。Er、Tb及びHoのような重稀土類元素にたいして、磁性結合は反強磁性であり、稀土類元素の軌道磁性モーメントは鉄スピンモーメントに対し逆平行となり、その結果全モーメント $\vec{J} = \vec{L} - \vec{S}$ となる。従つて、強磁性的に結合された軽稀土類-鉄合金の全磁性モーメントは反強磁性的に結合された重稀土類元素/鉄合金のそれよりも大きい。稀土類元素、サマリウムは鉄と強磁性的に或いは反強磁性的に結合することができ、従つて、本発明に関して言えば、軽稀土類元素及び重稀土類元素のいずれとしても挙動する。

Bはホウ素元素の原子記号である。Xは該組成物中に存在する遷移金属とホウ素を合わせた原子分率であり、一般的に $0.5 \leq x \leq 0.9$ 、好ましくは $0.8 \leq x \leq 0.9$ である。yは存在するホウ素及び遷移金属の量に基づいた組成物中に存在するホウ素の原子分率である。y

(20)

し、小さなノズルを通して、回転する冷表面上に絞り出す。これにより合金の薄いリボンが生成する。この方法を一般的にこの技術分野では「熔融スピニング法」と称し、特願昭101521号にも説明されている。熔融スピニング法において、熔融スピニングされた材料の急冷速度は急冷表面の線速度を変化させることにより変えることができる。適当な速度範囲を選択することにより、高い固有保磁力及び残留磁気を示す急冷生成物が得られた。更に、その様な性質を有する製品は熔融物から直接急冷しても或いは後述の如く過急冷し焼なますことによつても製造することができることが見出された。

いずれの場合にも良好な磁性特性が得られる場合には、磁性材料は極めて小さな(平均直径約20~400ナノメートル)最適単一磁性領域径付近またはそれ以下の大きさにあると思われるクリスタライトよりなるものである。クリスタライトの平均直径は顕微鏡写真により求められ、走査電子顕微鏡により示されたクリス

(22)

タライトの全く均一な形状は正方晶系或いは立方晶系構造のような全ての方向に全く均一な結晶構造を示唆する。中性子回折データにもとづく数学的モデル計算によれば、 $a=8.8$ オングストロームで $c=12.2$ オングストロームの正方晶系の結晶構造が示唆される。この磁性相の名目的な組成は $RE_{1.17}Fe_{0.72}B_{0.01}$ (例えば近似的原子量分率 $RE_{1.17}Fe_{0.72}B_{0.01}$; 近似的原子量分率 $RE_{1.17}Fe_{0.82}B_{0.01}$) であると考えられる。ただし RE はネオジムおよび/またはプラセオジムである。以下で実証されるように、この好ましい成分元素のうちの限られた量を他の稀土類および遷移金属で置換してもこの結晶相は破壊されることはない。その様な構造の合金は従来知られていなかった磁性相を構成する。

稀土類元素及び鉄への混合物へ適量のホウ素の含有させることにより十分に広い範囲の急冷速度にわたって安定な硬質磁性相の形成を促進することが見出された。全ての溶融ス

(23)

H はガウス或いはエルステッドの単位)、Br は残留磁気誘導である。BH がエネルギー積である。また T は特に断りのない限り、ケルビン度の温度である。「硬質磁石」及び「硬質磁性合金」とは少なくとも約 1000 エルステッドの固有保磁力を有する組成物を指す。

溶融スピニング法

溶融スピニング法は高合金鋼から「溶融ガラス」を作るために用いられてきたよく知られた方法である。本発明に関する限り、溶融スピニング法は適当な重量割合の構成成分を混合し、それらを一緒に溶融して所望組成の合金を形成することを含む。アーク溶融法は、合金の加熱容器からの汚染を防止するので、実験目的のためには好ましい技術である。

以下の実施例においては、合金インゴットは石英製のスピニング管(るつぼ或いはタンデッシュ)の内側に嵌めこまれるに十分に小さな塊に磁轢された。セラミツクその他の適当な耐火材料を使用することが可能である。

(25)

ビニングされた硬質磁性のホウ素含有 RE-鉄-合金の残留磁気及びエネルギー積がホウ素を含み組成物に比べて改良された。合金のキュリー温度も又実質的に上昇した。以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明は、少量のホウ素元素を含ませることにより改良された硬質磁性の稀土類-遷移金属組成物を製造することに関する。本発明はまた構成元素の溶融混合物を、軟質磁性無定形材料を生ずる速度と軟質磁性結晶性材料を生ずる速度の間の速度で急冷することに関する。

本明細書中で H は印加された磁場の強度を指し、 H_{ci} は固有磁力即ち磁化 M を有する磁化試料をゼロ磁化に戻すのに必要な逆磁場である。M は電磁気単位で表わした試料の磁化である。M_s は飽和磁化即ち印加された磁場により試料中に誘導されることのできる最大磁化である。B は磁気誘導即ち試料の磁束密度であり $B = H + 4\pi M$ (emu) (B、M 及び

(24)

各管はそれを通して合金が押し出されることのできる小さなオリフィスをその底に有した。管の頂部は密封され、溶融合金上の管内に加圧ガスを含有させる手段が設けられた。溶融スピニングされ合金を含有する管の部分の周りには、加熱コイルが配置された。コイルを作動させたときに管内の合金の塊は溶融し、流動物を形成した。

不活性ガスを溶融合金上の空間に一定の正圧で導入し、溶融合金を一定速度で小さなオリフィスを通して噴出させる。このオリフィスは、溶融金属が迅速に冷却され固化されてリボン形状にされる冷表面から僅かに短い距離を置いて設けられる。この表面はクロムメッキされた回転銅円盤の外部周面であつたが、その他の冷表面及び材料例えば高熱伝導性を示すモリブデンなども又使用可能なものである。

円盤は、噴出された合金と冷表面間の相対速度が実質的に一定であるように一定の速度

(26)

で回転された。しかしながら、急冷表面が動く速度は実験の間を通して急冷表面の加熱、あるいは合金熔融温度の変化なども補償し、リボン内に所望のミクロ構造を形成するように変え得る。

ここで円盤速度 (V_d) は熔融スピナーの急冷円盤が一定の回転速度で回転する際の冷表面上の一点のメートル/秒で表わされた速度である。冷円盤は合金リボンよりもはるかに質量があるのでそれはその上で固化する金属に対して無限に厚い熱溜り (heat sink) として作用する。この円盤は長期間の運転に熱の蓄積を防止するために任意の適当な手段で冷却することができる。ここで用いられる「熔融スピニング」或いは「熔融スピニングされた」という用語は上記の如き方法並びに同様な結果を達成する同様な方法を指すものである。

比較的より冷たい円盤上での合金のリボンの急冷速度の主たる限定要因はその厚みであ

(27)

磁石相の成長を促進することが可能である。この相は最良の直接急冷されたホウ素含有合金リボンに存在するものと同一のものと思われる。

以下の実施例の全てにおいて、上記の型の熔融スピニング装置を用いて新規磁性組成物のリボンを作成した。実施例 1、2、4~9、12~20 及び 23~24 に用いた石英管は約 100 mm 長及び 12.7 mm 直径であつた。各実験に約 4 g の合金塊を管に添加した。噴出オリフィスは丸型で約 500 ミクロン直径であり、約 34.47 kPa (5 psi) のアルゴン噴出圧力を使用した。残りの実施例については、石英管は約 12.7 mm 長及び 2.5 mm 直径であつた。各実験には約 2.5~4.0 g の合金の塊を添加した。押し出しオリフィスは丸型で直径は約 67.5 ミクロンであつた。約 2068 kPa (30 psi) のアルゴン噴出圧力を使用した。いずれの場合も、オリフィスは冷却円盤の冷表面から約 3.1 mm~6.3 mm (1/8~1/4 インチ)

(29)

る。リボンが余りに厚いと冷表面から最も離れた金属は余りにもゆっくり冷却し、磁性的に軟質の状態で結晶化する。若し、合金が極めて迅速に冷却するとリボンは殆んど完全に無定形状ないし極めて微細の結晶状態の間のどこかのミクロ構造をとるようになる。

過急冷 (over quench) された熔融スピニングリボンは通常数百エルステッド未満の低い固有保磁力を有する。若しそれらが無定形状即ち完全にガラス状であればそれらは最適速度で直接急冷された合金に匹敵する磁性特性を達成するように後で焼なますことができない。しかしながら、もし合金がガラスを生成する速度よりは僅かに低い速度で冷却されるならば初期のミクロ構造が発生するようである。僅かに過急冷された合金は形成されたままでは低い保磁力を有するが、最適微細硬質磁性相に近い相を発生する能力を有する。即ち、部分的に過急冷された合金をコントロールして迅速に焼なますと微細結晶上の硬質

(28)

相を生成する。円盤は初めに室温であり外部的に冷却は行わなかつた。得られた熔融スピニングされたリボンは約 3.5~5.0 ミクロンの厚さであり、約 1.5 mm 幅であつた。

熔融スピニング法の重要な要素は所望の極めて微細な結晶構造を生成するための熔融合金の制御された急冷である。熔融スピニング法は、本発明のホウ素増強 RE-TM 磁性材料類の好ましい製造方法であるが、他のこれに匹敵する方法を用いることもできる。

X線データは硬質磁性相が事実極めて微細結晶性を有するとの仮定を裏付けている。走査電子顕微鏡の結果は、最適平均結晶径が約 20~400 ナノメートルにあることを示す。その様な小さなクリスタライトの径は本発明の RE-Fe-B 合金の最適単一領域径にほぼ合致するものと思われる。

組成物

本発明の磁性組成物は成る程の希土類元素、遷移金属元素及びホウ素の熔融された均一な

混合物から形成される。

稀土類元素としては、周期律表の第ⅢA族のスカンジウム及びイットリウム並びに原子番号57番(ランタン)乃至原子番号71番(ルテチウム)のランタニド系列元素が含まれる。本発明の磁石組成物について所望の高保磁力を達成するためには、好ましい稀土類構成元素或いは合金のf-軌道は空、完全充填、或いは半充填ではいけないと考えられる。即ち、合金化された稀土類構成成分のf-軌道には電子が0であるべきでなく、7又は14の電子が存在すべきではない。

本発明に使用するのに好ましい稀土類元素はランタニド系列に属する低原子量元素のうち2個、即ちネオジム及びプラセオジムである。これらは、一般に軽稀土類元素と称されており、ネオジムとプラセオジムは軽稀土類元素の中で最も豊富にあり、最も安価であり、最高の磁性モーメントを有するものである。元素Nd及びPrは又鉄と強磁性的に結合する。

(31)

鉄、ニッケル、コバルト、クロム、銅及びマンガンの各元素は遷移金属である。本発明の実施において鉄は必要且つ好ましい成分である。更に、鉄は天然に豊富に存在し、安価であり、残留磁気が固有的に高い。コバルトは鉄の一部の代りに用いることが出来る。その他の少量の遷移金属は本発明の合金に永久磁性特性を余り激しく妨害するものではないが、それらは又永久磁性特性を強化するものでもない。

ホウ素は全ての場合に稀土類及び遷移金属元素と同様に元素形態で使用された。しかしながらホウ素とその他の元素との合金化された形成物も又等しく適するものである。少量のその他の元素も又それらが組成物の酸性特性を余り劣化させられない限り存在し得る。

一緒に合金化されるRE、TM及びBの相対量はここでは、原子分率或いは原子%で表わされる。ここでは、原子分率と原子重量分率とは区別される。例えば、Nd₄₀(Fe₄₀B₂₀)₄₀

(33)

(全モーメント $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$)。

合金の結晶格子中において稀土類元素を互に置換することは通常可能である。例えば、稀土類元素の原子半径がそれが遷移金属と混合されている合金の反応および微細構造に重要である場合には、適当な平均原子半径を持つた2種の別の稀土類元素(例えば一つはより大きな原子半径を有し、一つはより小さな半径を有する)の置換によつて元の合金と同様な結晶学的構造を有する合金を生成する可能性がある。

従つて、我々の合金においてもPr及びNdの代りに制御された量の他の稀土類元素を置換することは可能である。しかしながら、テルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、エルビウム及びツリウムなどの重い稀土類元素は鉄とは反強磁性的に結合する。従つて、これらの重稀土類含有鉄合金はNd-Fe及びPr-Fe合金のように強い永久磁石を製造することは期待することができないであろう。

(32)

の原子分率式を有する組成物の1原子量単位は重量で下記のものを含む：

$$\begin{aligned} 0.4 \times \text{原子量 Nd} &= 0.4 \times 144.24 = 57.696 \text{ Nd} \\ 0.6 \times 0.95 \times \text{原子量 Fe} &= 0.57 \times 55.85 = 31.835 \text{ Fe} \\ 0.6 \times 0.05 \times \text{原子量 B} &= 0.03 \times 10.81 = 0.324 \text{ B} \\ &\text{計 } 89.855 \end{aligned}$$

これを成分の重量分率或いは重量%で表わすと次の通りになる：

	重量分率	重量%
Nd	57.696 / 89.855 = 0.642	64.2
Fe	31.835 / 89.855 = 0.354	35.4
B	0.324 / 89.855 = 0.004	0.4

本発明の硬磁石合金の好ましい組成範囲は約10～20原子%の稀土類元素と残りが遷移金属及び少量(全部で10原子%未満、好ましくは7原子%未満)のホウ素よりなるものである。これよりも高い割合の稀土類元素の量も可能であるが、磁気エネルギー積に悪影響を及ぼす。少量のその他の元素も又本発明の実施に実質的に悪影響を及ぼさない限り

(34)

存在することが可能である。以下本発明を実施例により更に説明する。

実施例 1

第1図において、ネオジムと鉄の合金をこれらの元素の実質的に純粋な市販の入手可能な形態で適当な重量比で混合することにより作成した。これらの混合物をアーク炉熔解により合金インゴットを形成した。各合金中のネオジムの量は0.4の原子分率に維持した。鉄及びホウ素構成成分を合わせて0.6の原子分率にした。ホウ素の原子分率は存在する鉄の量に基づき0.01~0.03に変化させた。各合金を上記方法により溶融スピニングを行った。各合金急冷速度は急冷ホイールの表面速度を変えることにより変化させた。各試料当り約4φのリボンを作成した。

本実施例及びその他の実施例の各々の合金の固有保磁力は下記の方法により求めた。合金リボンを先ず硬表面上でローラーを用いて粉末化した。ほぼ100μmの粉末を磁力計用

(35)

有する小さな石英管については約7.5m/秒であつた。ホイール速度が5m/秒未満及び15m/秒を越えるものについては固有保磁力はより低かつた。

実施例 2

第2図は、ネオジム合金の25原子%を占める場合のネオジムと鉄の合金についての固有保磁力対基材急冷速度のプロットである。試料は実施例1と同様に作成され、試験を行った。明らかに、ホウ素を鉄含量に基づいて3及び5原子%の量で含ませるとこれらの合金の固有室温保磁力は大きく改良された。ホウ素なしには、この高鉄含量合金は極めて高い固有保磁力(〜最大2.3kOe)を示すことはない。少量のホウ素の含有によつてさえ、ある種の合金においてホウ素がなければ存在しない高い固有保磁力を形成できるように思われる。 $Nd_{0.25}(Fe_{0.75}B_{0.03})_{0.75}$ 合金(3.75原子%B)は例えば稀土類元素-コバルト磁石の固有保磁力に比肩し得る19.7kOeの

(37)

標準円筒試料ホルダー中に充填した。試料を次いで約45キロエルステッドのパルス化磁界内において磁化させた。この磁界は対象合金の飽和磁化(M_s)に到達するに十分強いものではないと思うがこの実験で利用可能なものでは最強のものであつた。固有保磁力の測定は19キロエルステッドの最大操作磁界を有するプリンストン応用研究所振動試料磁力計を用いて行つた。磁化値はアーク炉製錬された磁性材料の密度に対して規格化された。

第1図より固有保磁力(H_{ci})は急冷速度(V_s の函数)及びホウ素含量に依存することがわかる。最高の総括固有保磁力は鉄にたいして最大のホウ素(3%)を含有するネオジム鉄合金について達成された。より少ないホウ素割合のものもホウ素のない合金に比して組成物の固有保磁力が改良された。最適な基材速度は500ミクロンの噴出オリフィス及び約34.47kPa(5psi)の噴出圧力を

(36)

H_{ci} を達成した。

実施例 3

第3図は、鉄に対するホウ素の分率が0.03、0.05、0.07及び0.09である $Nd_{0.25}(Fe_{1-y}B_y)_{0.75}$ 合金の溶融スピニングされたリボンの急冷速度の函数としての固有室温保磁力のプロットである。本実施例においてはこの合金は約675ミクロンのオリフィス直径を有するより大きな石英管から約20.68kPa(3psi)のアルゴンの噴出圧力において溶融スピニングされた。最大保磁力は約17.5m/秒の急冷表面速度において $y=0.07$ に対して達成された。 $y=0.05$ 及び0.09に対する最大固有保磁力はいずれも $y=0.07$ よりも低かつた。0.09のものは又高保磁力磁性相が形成される急冷速度の枠(window)がより狭いものであつた。0.03のホウ素を含有することにより、ホウ素を有しないものに比べて、合金の固有保磁力を増大させたが、しかし、固有保磁力の最

(38)

大値はより高いホウ素含量合金のそれよりも実質的に低いものであつた。

実施例 4

第4図はNd含量が10～30原子%と変化せしめ、鉄対ホウ素の比が0.95:0.05に一定に保たれたネオジム、鉄及びホウ素の熔融スピニングされた合金リボンの急冷速度の函数としての固有室温保磁力のプロットである。10原子%のネオジムに対して達成された最大保磁力は僅かに約6キロエルステッドであつた。15原子%のネオジムについては、達成された最大保磁力は約17キロエルステッドであつた。しかしながら、その他の全てのネオジム含量について、最大固有保磁力は少なくとも約20キロエルステッドであつた。これらの合金に対する最適急冷速度は10～15 m/秒の範囲であるように思われた。

実施例 5

第5図は、熔融スピニングされたネオジム

(39)

較的角ばつたヒステリシスループはより高いエネルギー積が得られるために多くの硬質磁石用途に望ましいものである。

実施例 7

第7図は、熔融スピニングされた $\text{Nd}_{0.2}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.8}$ 合金についての初期磁化・磁界の函数としての減磁曲線を示す。この曲線は19キロエルステッドの磁化磁界について45キロエルステッドの磁界よりも実質的に低い。実施例1で述べた如く、磁気飽和を誘導するのに十分なより強い磁化磁界を与えればこのRE-Fe-B組成物についてもより高い残留磁気及び H_{c1} を達成すると考える。

実施例 8

第8図は、熔融スピニングされた25原子%ネオジムの鉄合金に対する減磁曲線である。0.03及び0.05の原子分率のホウ素(鉄含量に基づく)を添加すると、この合金に対する減磁曲線を実質的に平らかにし、ひろがらせ、

(41)

鉄合金の室温において測定された残留磁気の基材急冷速度の函数としてのプロットである。高鉄含量合金については材料の残留磁気がそれを越えたと迅速に低下する明確な臨界基材急冷速度がある。20 m/秒未満の基材急冷速度においてはネオジム合金は少なくとも4キロガウスの残留磁気を示した。鉄の濃度を増加させると、残留磁気が $X=0.67$ における最大4.6 kGから $X=0.9$ に対する8.0 kGまで相当に増大する。過急冷されたりボン(例えば $V_s > 20 \text{ m/s}$)を注意深く制御して迅速に焼なますと、以下に説明される如く最適に急冷された合金に対応する保磁力及び残留磁気を誘導することができる。

実施例 6

第6図はいくつかの異つた基材冷却速度に対する熔融スピニングされた $\text{Nd}_{0.25}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.75}$ に対する減磁曲線である。 $V_s=7.5$ 及び $V_s=10 \text{ m/秒}$ に対する第2象限における比較的平らな減磁曲線により特徴付けられる比

(40)

より高いエネルギー積を示している。第7図に示したよりもより高いホウ素含量、例えば $y=0.07$ では保磁力のこれ以上の増大量が少く、残留磁気が低下し、エネルギー積の低下が生ずる。

一般的に、熔融スピニングされた稀土類元素-鉄合金に余りに多量のホウ素(全組成物に基づき)を添加しても固有保磁力におけるたいした利益は得られず、エネルギー積の損失が生ずることがある。過剰のホウ素は又望ましい磁性相が直接形成される急冷速度の範囲を狭めめるようである。(例えば第3図を参照)。実験的証拠の示すところによれば約5～6の総原子%を越えるホウ素の濃度はこれらの材料の硬質磁性特性が基づく磁性RE-Fe-B金属間相の平衡のホウ素濃度を越えるものである。過剰のホウ素は10原子%まで成いはそれを越える濃度まで磁性相を破壊するものではないが約6原子%を越えるホウ素濃度は合金の磁性特性を実際に稀釈するも

(42)

のである。しかしながら、約5～6%以下の量でホウ素を含有せしめると、急冷に際し極めて微細な結晶性の硬質磁性のミクロ構造を形成する結晶性金属間磁性相の形成を安定化させる。5～6原子%を超える過剰のホウ素は軟質磁性の F_2-B ガラスの形成を促進するようである。

実施例 9

第9図は $Pr_{0.8}Fe_{0.2}$ 及び $Pr_{0.8}(Fe_{0.95}Ba_{0.05})_{0.2}$ に対する固有室温保磁力を示す。少量のホウ素、ここにおいては全組成物の3%、の添加は約7.5 m/秒の急冷速度においてプラセオジム-鉄化合物の固有保磁力をおよそ6.0から1.6 kOeを超える値まで改良することがわかった。ネオジム-鉄系については、広範に検討を行つたが、ホウ素を含有し、本発明に従つて作成されたその他の稀土類及び遷移金属合金は以下の実施例により例示されるような永久磁石特性を示す。

(43)

ボン断面の中心、及び自由表面即ち急冷ホイールから最も速い表面においてとられたものである。

リボンの厚み方法に実質的に均一なクリスタリットを示す磁性材料は厚み方向に実質的に変化したクリスタリット径を示すものよりもより良い永久磁石特性を示す傾向を有することがわかった。第13図の直接急冷材料はほぼ20～50ナノメートルの範囲の大きさの微細クリスタリットよりなるように思われる。このクリスタリットの径はおそらく最適単一磁区の大きさに近いものである。

第14図は、1.41メガガウスエルステッド直接急冷磁性材料の減磁挙動を示すものである。約8.2 kGの比較的高い残留磁気が高いエネルギー積($B \times H$)に実質的に寄与する。

実施例 11

第15図は $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}Ba_{0.05})_x$ 合金中のネオジム含量の変化の第2象限減磁曲線に及

(45)

実施例 10

第11図及び第12図は $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}Ba_{0.05})_x$ 合金の特性を示す。これらの試料は $V_s=15$ m/sの最適に近い速度で動いている急冷ホイール上に675ミクロンの毛細管から噴出された。第11図はいくつかのネオジム含量についてのエネルギー積(BH)、残留磁気(B_r)及び誘導保磁力(H_c)を示す。残留磁気、保磁力及び磁気エネルギー積は全てほぼ0.86に等しいX(Fe 及び B の全原子分率)にピークを有する。ほぼ配向サマリウム-コバルト磁石のエネルギー積に対応する1.41 MGOeのエネルギー積が達成された。第12図は固有保磁力 H_{ci} を示す。最大 H_{ci} は約X=0.75において達成された。

第13図は、1.41メガガウスエルステッド直接急冷合金のリボン試料の横断断面の走査電子顕微鏡写真である。これらの写真は急冷表面近く、即ち溶融スピニング法において急冷ホイールに衝突する表面の近く、リ

(44)

ばす影響を示すものである。これらの試料は $V_s=15$ m/sの最適急冷ホイール速度近傍において675ミクロン毛細管から噴出された。約10%未満のネオジム含量に対しては誘導保磁力Hは約7キロエルステッド未満である。最高残留磁気はほぼ15～13.4原子%のネオジム含量について達成されている。X=0.8及びX=0.75のより高いネオジム含量は残留磁気を減少させる傾向を有するが、しかし、直接急冷合金の固有保磁力を増大させる。この知見よりネオジム-鉄-ホウ素合金の最適に近い組成はほぼ1.4%ネオジムを含有するものと仮定された。しかしながら、最終的磁石特性において達成を希望するものに依じて、これらの組成については実質的な許容度が存在し得る。更に、以下に示すようにネオジムの代りに所定量のその他の稀土類金属を用いることが出来る。

実施例 12

第16図は、溶融スピニングされた

(46)

$\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.55}\text{Ba}_{0.55})_{0.45}$ の温度の函数としての減磁曲線を示す。これらの試料は温度変化の間にパルス化された45 kOe磁界中において再磁化されたものである。高温はこれらの材料の残留磁気は何等かの悪い影響を及ぼす。実験証拠によると、ほぼ40%の H_{c1} が400~500℃の温度間において失われ得る。これは一般的に同様な温度においてミツシユメタル-サマリウム-コバルト及び SmCo_5 磁石により経験される損失に匹敵するものである。しかしながら、本合金に高い初期 H_{c1} を与えれば多くの用途においてその様な損失は許容可能なものである。

実施例 13

第17図は、溶融スピニングされた $\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{0.55}\text{Ba}_{0.55})_{0.45}$ についての温度の函数としての減磁曲線を示す。第10図と対比して鉄の原子%がより高くなると、高温におけるこの合金の残留磁気従つてエネルギー積を改良する傾向を示すことが明らかである。

(47)

た。この見かけ上の変態は現在のところ理解されていない。キュリー温度(T_c)はホウ素の添加により実質的に上昇した：即ちホウ素のない場合には $T_c=453^\circ\text{K}$ 及び375原子%ホウ素($y=0.05$)の場合は533 $^\circ\text{K}$ である。第20図は各種ネオジム-鉄-ホウ素合金に対するキュリー温度に及ぼすホウ素添加の影響を示すものである。

実施例 17

第21図は、ネオジム-鉄-ホウ素合金においてネオジム量の変化が0 $^\circ$ ~600 $^\circ\text{K}$ の温度範囲において溶融スピニングされた試料の磁化に及ぼす影響を示す。全ての曲線において100 $^\circ$ ~300 $^\circ$ ケルビンの間に凹みが見られるが、高鉄含量合金の磁化曲線はより高いネオジム含量合金に比べてその温度範囲において実質的により平らである。

実施例 18

第22図は $V_0=15\text{ m/s}$ で動く冷ホイール上に675ミクロンのオリフィスから噴出さ

(49)

実施例 14

第18図は、3種の異つたネオジム-鉄-ホウ素合金について固有保磁力の対数の基準化されたプロットを温度の函数として示すものである。より高い鉄含量の合金においては、より高いネオジム分率を含有する化合物よりも、固有保磁率の温度函数としての減少が遅い。

実施例 15

第19図は、 $X=0.85$ 、 0.80 、 0.67 である $\text{Nd}_{1-X}(\text{Fe}_{0.55}\text{Ba}_{0.55})_X$ 及び $\text{Nd}_{0.4}(\text{Fe}_{0.57}\text{Ba}_{0.57})_{0.6}$ に対する残留磁気の値をケルビン度における温度の函数として示すものである。ここでも又より高い鉄含量の合金は高温におけるより高い残留磁気を示している。

実施例 16

第20図は、溶融スピニングされた $\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{1-y}\text{By})_{0.45}$ の磁化の温度依存性を示す。より高いホウ素含量の合金は約100~300度ケルビンの温度において凹みを示し

(48)

れた $\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{1-y}\text{By})_{0.45}$ ($y=0.00$ 、 0.03 、 0.05 、 0.07 、 0.09)のX線スペクトル(CuKアルファ)を示す。選ばれた試料は各ホウ素量に対して最大固有保磁力を示した。このX線のデータは数時間に亘つて微細に粉末化された試料からとられたものである。X線強度単位は任意スケールによる。

ホウ素のない合金のX線スペクトルはネオジム及び $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ の相に対応するブラッグ(Bragg)反射を含んでいるが、そのいずれの組成もが、Nd 成いは($\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$)の最高キュリー温度が僅かに331 $^\circ\text{K}$ であるので、これらの合金における量的に制限された保磁力の説明になるものとは思われない。

($\text{Nd}_{0.55}(\text{Fe}_{1-y}\text{By})_{0.45}$) (ここで $0.03 \leq y \leq 0.05$)中にホウ素を含有させると、Nd-Fe-B金属間相が安定されることがX線データにより示されている。この相は、永久磁石特性の役割を任うものである。そのキュリー温度はその他の如何なる知られたNd-化

(50)

合物のそれよりも十分に高いものである。

実施例 19

第23図は、 $\text{Nd}_{0.95}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.75}$ 合金リボンの急冷された表面のX線スペクトルを自由表面と対比するものである。急冷表面は冷却基材上に衝突するリボンの表面と定義される。自由表面は冷却表面に接触しないリボンの反対側の平坦部である。明らかに、自由表面試料は急冷表面よりもより大きな結晶性を示す。これは自由表面が急冷表面よりも比較的ゆっくり冷却し、元素の結晶学的配列化のためにより多くの時間を許容するという事実により説明される。

実施例 20

第24図は、第2図から最大保磁力を示す最適な直接急冷された $\text{Nd}_{0.95}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.75}$ についての示差熱走査熱量測定結果を示す。このデータは80 K/分の加熱速度でとられたものである。ホウ素の添加は明らかに結晶特性を増大させ、これらの最適で溶融スピニン

(51)

に対して、 $y = 0.05$ 及び 0.09 に対する $V_s = 30 \text{ m/s}$ 合金の全ては、850～900 Kの近辺において見かけ比熱の増大を示し、合金中にランダムに配列された原子がこの温度範囲において結晶化を行うことを示している。加熱前の合金のX線パターンは、ガラス様或いは無定形様の性質を示し、20～40°に単一の幅広いピークを示している。

これに対して、 $y = 0.0$ (ホウ素なし)の合金に対するDSC及びX線データは $V_s = 15$ 及び 30 m/s 間において殆んど変化しなかつた。更に900 Kより高温において見かけ比熱の何等の大きな増大も生じ得ない。ホウ素はその後に硬質磁性状態に焼なますことのできる退急冷合金における微細構造を達成するために必要である。ホウ素なしには退急冷合金を硬質磁性状態に焼なますことは不可能である。これはNd-Fe-B相が存在しないからである。

(53)

グされた合金の無定形或いはガラス状特性を減少させる。このことは、ホウ素は或る種の他の組成物例えば(Fe_0B_2)においてはガラス形成を促進することが知られているので予測されなかつたことである。 $y = 0.05$ の合金は1000 Kまでに何等の増大した見かけ上の比熱(ASH)放出がないことと示されるように、特に結晶性を有するものと思われる。940 KにおけるASHの鋭い上昇は合金の部分的溶融に伴うものと思われる。

実施例 21

第25図は、 $V_s = 15 \text{ m/s}$ 及び 30 m/s において急冷された $\text{Nd}_{0.95}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.75}$ 合金($y = 0.0, 0.05$ 及び 0.09)についての示差熱走査熱量測定データの示す 15 m/s の合金にたいするX線データは第16図に示されている。最適急冷に近い全ての $V_s = 15 \text{ m/s}$ 合金のDSC記録線図は比較的平らであり、X線データにより示された主として結晶性である特性を確認するものである。これ

(52)

実施例 22

第26図は、各種永久磁石材料の典型的な磁曲線を示すとともに、それらの最大エネルギー積の値を示すものである。明らかに SmCo_5 のみが本発明のネオジム-鉄-ホウ素組成物より僅かに良好な室温磁性特性を示している。接着された(bonded) SmCo_5 粉末磁石は実質的にこれより弱いものである。本発明のRE-TM-B組成物は、構成元素及びより容易な製造方法によるより低いコストのために、配向 SmCo_5 磁石よりも実質的に低いコストで高品質、高保磁力の硬質磁石用途に使用することができると考えられる。本発明の硬質磁性組成物は慣用のマンガニアルミニウム-炭素、アルニコ、及びフェライト磁石よりもはるかに良好な特性を有するものである。

実施例 23

第27図は、 $\text{Nd}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_x$ 合金へのホウ素の添加が合金の見かけキュリー温度

(54)

を實質的に上昇させることを示している。本発明の実用性に関する限り、上昇したキュリー温度はこれらの改良された硬質磁石材料の使用可能性を拡大するものである。例えば約 500°K (237°C) より高いキュリー温度を有する磁石は 150°C の温度が生じ得る自動車のボンネット下の用途に使用することができる。

第27図において黒丸で示した点は、特に40原子%未満のネオジムを含有するネオジム-鉄の溶融スピニングされた合金の鉄含量に基づいて5%のホウ素を添加した場合に与えられる實質的なキュリー温度の上昇を示すものである。ホウ素を添加しない合金と同様に、著しい見かけキュリー温度の低下への傾向が示された。即ち、ホウ素の含有はキュリー温度を上昇させるのみならず、相対的に低い稀土類元素濃度においてもキュリー温度を上昇させる。即ち、ホウ素を適当なRE-TM合金に添加することは比較的高い

(55)

スピニングし、 $V_s=15\text{m/s}$ の表面速度を有する冷円盤上で急冷したところ、約 17kOe の固有室温保持力を有する無定形乃至微細結晶状の合金が生成した。(第28図の焼なまし無し、 $V_s=15\text{m/s}$ の曲線)。これは焼なましの前または後において $V_s=30$ で急冷された合金よりもはるかに高い保磁力である。 $V_s=15\text{m/s}$ で溶融スピニングされた合金を約 850°K で焼なましたところ、その固有保磁率は焼なまされた $V_s=30$ の試料のそれとほぼ匹敵する水準まで落ちた。

実施例 2.5

$\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.05})_{0.85}$ の合金を25gの溶融合金を水晶ろつばから、 $V_s=30\text{m/s}$ の速度で回転するクロムめつき銅円盤の周辺上に噴出して調製した。オリフィス径はほぼ 670ミクロンメートル であり、噴出圧力はほぼ 20.68kPa (3.0psi)アルゴンであつた。これにより實質的に全く硬質磁性特性を有しない過急冷合金が生成した。第29図で

(57)

鉄濃度において固有保磁力及びキュリー温度を上昇させる。これらの結果は極めて望ましいものである。

実施例 2.4

本発明のRE-TM-B組成物中において、軟質磁性の實質的に無定形の合金を焼なますことにより、比較的硬い磁性特性を誘導することができるかを決定するために鉄に富んだ合金について実験を行つた。第28図において $\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.05})_{0.85}$ の代表的な合金を 30m/s の表面速度 V_s を有する冷円盤上に溶融スピニングした。その様にして製造されたりボンは無定形であり、その減磁曲線の急な傾斜(第28図において、焼なましなし、 $V_s=30\text{m/s}$ の曲線)により示されるように、軟質磁性特性を有していた。このりボンを約 850°K において約15分間焼なましたところ、最大保磁力は約 10.5kOe に増大し、合金は硬質磁性特性を示した。

Nd-Fe-B 様の合金を同様の方法で溶融ス

(56)

「焼なましなし」と印された線は溶融スピニングした状態の合金の保磁力及び残留磁気を示す。

この溶融スピニングしたリボンを粗粉砕し、ほぼ各々 60mg の試料を秤量した。引続き加熱及び焼なましを1気圧のアルゴン気流中においてパーキン-エルマー (Perkin-Elmer) (DSC-1) 示差熱熱量計において行つた。この熱量計ははじめ室温にし、温度を 160°K /分の速度で 950°K のピーク温度まで上昇させた。試料を室温まで同じ速度で冷却した。減磁性データは最初試料を約 40キログauss のパルス化磁界中において磁化した後に磁力計上でとられた。

第29図は、試料の第2象限減磁曲線をそれらが 950°K のピーク焼なまし温度において如何に長く維持されるかの函數として示している。0分で示された線は 950°K までに傾斜速度 $160^{\circ}\text{K}/分$ で上昇され、次いで直ちに同一の $160^{\circ}\text{K}/分$ の速度で冷却さ

(58)

れた試料の磁性特性を示す。5、10及び30分で示される曲線は、それぞれ加熱及び冷却傾斜速度を160 °K/分として試料を950 °Kのピーク温度に5、10及び30分間維持したことを示す。

このデータより試料を950 °Cの高温で任意の実質的時間保持することは焼なまし合金の磁気強度に悪影響を及ぼすことが明らかである。最良の磁気特性は迅速に焼なまし、次いで迅速に冷却された試料について得られたので、合金における望ましい硬質磁性特性の形成のために焼なまし工程の速度が重要であるように思われる。稀土類-鉄-ホウ素合金において永久磁石相を形成するのに迅速な対流加熱が有効であるが、その他の過急冷合金を機械的に加工し、或いは熱加熱をするような方法も又極めて微細な結晶永久磁石相の形成を促進する。

実施例 2 6

$\text{Nd}_{0.14}(\text{Fe}_{0.85}\text{Ba}_{0.05})_{0.85}$ 合金を $V_s = 2.75$

(59)

実施例 2 7

第31図は、 $\text{Nd}_{0.14}(\text{Fe}_{0.85}\text{Ba}_{0.05})_{0.85}$ 合金の最大エネルギー積のプロットを示す。白丸のデータ点はX軸上に示される急冷ホイール速度 V_s において直接急冷された合金のエネルギー積を示す。その他のデータ点はX軸上に示される V_s で急冷され次いでそれぞれ1000、975及び950 °Kの最大温度に160 °K/分の加熱及び冷却傾斜速度で示差走査熱電計中で焼なまされた合金の最大エネルギー積を示す。

ほぼ19 m/sのホイール速度で直接急冷された合金については14.1メガガウスエルステッドの最大エネルギー積に到達した。約20.5 m/sよりも大きいホイール速度で直接急冷された合金は急冷ホイール速度と共に迅速に減少するエネルギー積を示す。約 $V_s = 30 \text{ m/s}$ においては、急冷されたままの合金は実質的にエネルギー積を有しない。黒丸、三角形及び四角形のデータ点は各々

(61)

及び30 m/sの急冷ホイール速度で溶融スピニングした。試料を40及び160 °K/分の加熱及び冷却傾斜速度で示差熱電計中において焼なましした。 $V_s = 2.75 \text{ m/s}$ で急冷した合金は $V_s = 30.0 \text{ m/s}$ 合金よりもより高い残留磁気を示した。いずれの V_s 値に対してもより高い160 °K/分の傾斜速度で焼なましした試料は40 °K/分の傾斜速度で焼なまししたものよりもより高い第2象限残留磁気及び保磁力を示した。この様に迅速な加熱及び最大温度での短い時間が約20~200ナノメートルの望ましい径の範囲のクリスタライトの形成を促進するように思われる。過剰焼なまし (over annealing) は、おそらく過剰の結晶成長を引き起こし、最適単一磁区径粒子よりも大きい粒子を形成するものと思われる。延長された焼なまし (例えば第29図参照) などによりもたらされた過剰の結晶生成は磁気強度を劣化させる傾向を示す。

(60)

1000、975及び950 °Kの最大温度に焼なまされた後に対応するX軸上の V_s において急冷された合金に対する測定された最大エネルギー積を示す。焼なまし工程は、160 °K/分の加熱及び冷却傾斜速度において、示差熱走査熱電計中において行われた。第31図から合金を過急冷した後に焼なましすることにより高磁気エネルギー積を有する合金の形態を形成することができることが明らかである。これは、合金中の永久磁石特性の役割を担うものが微細結晶であり、おそらく最適単一磁区径と合致するといふ仮定を強く支持するものである。過急冷合金即ちこの場合においては約20 m/sよりも大きいホイール速度で急冷された溶融スピニングされたリボンは完全に無定形であるか、或いはクリスタライトを持つか、或いは最適単一磁区の径よりも小さい粒径のミクロ構造を有するものである。加熱工程はクリスタライトあるいはミクロ構造中の粒子の成長を促進させ、最

(62)

適単一磁区徑に近い径を達成するものと思われる。驚くべきことに、950 °K までの迅速加熱後のクリスタライトの大きさはリボンの厚さ全体に亘つて十分に均一である。

第32図は、示されたホイール速度において直接に急冷された第31図の合金の第2象限磁化曲線である。第33図は、これらの合金のインゴットの、およびこれらの合金が示されたホイール速度で急冷ホイールを離れた時点での、X線回折パターンを示す。これらのX線スペクトルから、ホイール速度を増加すると特異ピークの発生を減少させ、はるかに無定形の様相を示すパターンを形成することが明らかである。 $V_s = 35 \text{ m/s}$ に対するパターンは無定形、ガラス状物質の特性に特徴的なものである。第31図に関して説明した方法に従つて任意の合金を焼なますと、第33図の $V_s = 19 \text{ m/s}$ と同様なX線回折パターンを形成する。しかしながら、よりよい磁気特性は第33図の $V_s = 21.7 \text{ m/s}$

(63)

第34図はホイール速度 $V_s = 19, 20.5$ 及び 35 m/s において急冷された第31図の合金についての示差熱走査熱量計の記録を示す。最適直接急冷合金を表わす 19 m/s で急冷されたものは約575 °K において見かけ比熱(A SH)の減少を示し、次いでDSCについて利用可能な最大走査温度(〜1000 °K)まで僅かなASHの増大を示す。 $V_s = 20.5 \text{ m/s}$ において僅かに過急冷された合金は575 °K においてASHの減少を示したが、それは又約875 °K においてASHの実質的な増大を示した。この875 °K におけるピークは合金中の結晶化及び磁性相の成長に伴うものと理論付けられた。実質的に無定形の非常に過急冷された $V_s = 35 \text{ m/s}$ で溶融スピニングされた合金は575 °K においてASHの減少を示さず、約875 °K において更に大きな増大を示す。

本実施例及びその他の実施例において、 $\text{RE}_{1-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{By})_x$ (ただし $0.8 \leq x \leq 0.86$

(65)

のような初めに何等かの初期結晶化を示す適当に焼なまされた試料に見られる。ガラス状のX線パターン(例えば $V_s = 35$ 及び 40 m/s)を有する無定形合金を焼なますと永久磁気特性が形成されるが、残留磁気はより低いものである。

$\text{Nd}_{0.14}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.86}$ 合金の第2象限磁気特性について初めに 20.5 m/s のホイール速度で急冷したもの(第35図)と、 35 m/s のホイール速度で急冷したもの(第36図)を対比した。僅かに過急冷した材料($V_s = 20.5 \text{ m/s}$)は8キログaussを越える残留磁気及び12キロエルステッドを越える保磁力及び13.7メガガウスエルステッドの最大エネルギー積を示した。他方、非常に過急冷した合金($V_s = 35 \text{ m/s}$)は8メガガウス未満の最大残留磁気を示した。非常に過急冷した $V_s = 35 \text{ m/s}$ 合金の最大エネルギー積は11.9メガガウスエルステッドであつた。

(64)

及び $0.05 \leq y \leq 0.07$ である)は硬質磁性特性の役割を主として担う相の名目上の組成であると思われる。好ましいRE元素は実質的に相互に交換可能なネオジム及びプラセオジムである。この相はしかしながら、Pr及びNdの40%程度までをその他の稀土類に置換しても比較的無感応でそれが破壊されることはない。同様にして、実質量のその他の遷移金属が相を破壊することなく鉄の代りに使用され得る。この相は、硬質磁性特性を有する適当なミクロ構造のあらゆる組成物中に存在するものと思われる。しかしながら、構成成分の量の変化は存在する磁性相の量を変化させ、従つて磁性特性特に残留磁気を変化させる。

第37図は、自由表面、中間表面及び急冷表面のそれぞれの近傍のミクロ構造を示す過急冷($V_s = 30 \text{ m/s}$)の $\text{Nd}_{0.14}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.86}$ の破断表面の走査電子顕微鏡写真である。より遅い冷却が行われる自由表面は顕微鏡写真

(66)

上に斑点状外観として示される極めて低い程度の結晶化を示す。中段の図の点は異物の無意味なSEM像である。リボンの中間及び急冷表面は実質的に無定形であり、即ち個々のクリスタライトが明確には区別できない。

第38図は160 °K/分の加熱及び冷却傾斜速度における950 °Kの最大温度へのDSC焼なまし後の過急冷 ($V_s = 30 \text{ m/s}$) の $\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.05})_{0.95}$ の破断表面のSEMである。このSEMより焼なまし工程の結果、十分に規則的な形状のクリスタライト或いは粒子がリボン中に形成されていることが明らかである。これらのクリスタライトは20~400ナノメートルの平均径を有するが、14.1 MG0eの直接急冷合金のクリスタライト程にはリボンの厚み中において均一な径を有しない。均一結晶径は最大エネルギー積合金の特性のように思われる。これらのクリスタライトの好ましい径の範囲は約20~400ナノメートル好ましくは約40~50ナノメー

(67)

は、残留保磁力および残留磁気は共にそれぞれほぼ17.5キロエルステッド及び7.5キロガウスまで実質的に増大した。0.07のホウ素含量においては保磁力は増大したが他方残留磁気は僅かに低下した。0.09のホウ素含量においては、残留磁気及び保磁力は共に0.07のホウ素含量のものに比べて低下した。

実施例29

第40図は $V_s = 30 \text{ m/s}$ の急冷ホイール上に675ミクロンのオリフィスを通して溶融スピニングされた $\text{Pr}_{0.15}(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.05})_{0.95}$ 合金の減磁プロットである。得られた合金リボンは過急冷され、実質的に保磁力を有しなかつた。このリボンの試料を160 °K/分の加熱及び冷却傾斜速度において示差熱走査熱量計中において、それぞれ900、925、及び975 Kの最大ピーク温度に焼なまされた。900 °Kの最大温度に加熱された合金が最も高い残留磁気を有した。ピーク焼なまし温度の増加は残留磁気を僅かに減少させる傾

斜平均である。

第39図は、本実施例の最適に直接急冷された合金の第2象限磁化曲線を、過急冷された焼なまされた $V_s = 20.5$ 及び 35 m/s 試料と対比して示すものである。

実施例28

第10図は、ホウ素のない及び $y = 0.03$ 、0.05、0.07、0.09 に対する $\text{Nd}_{0.15}(\text{Fe}_{1-y}\text{B}_y)_{0.85}$ 合金の残留磁気のプロットである。これらの試料は、ほぼ27.5 m/sの急冷速度においてほぼ675ミクロン径のオリフィスからキャストされたものである。後述する如く、これらの試料はほぼ160 °K/分の加熱及び冷却傾斜速度で示差熱走査熱量計中においてほぼ975 Kのピーク温度に加熱された。ホウ素のない合金 ($y = 0.0$) は焼なまし及び磁化後に実質的に何等の保磁力を示さなかつた。0.03のホウ素を含有するものはほぼ6キロエルステッドの保磁力を示した。0.05のホウ素含量において

(68)

向を有したが保磁力を極めて増大させた。

明らかに、プラセオジウムも又稀土類-鉄-ホウ素硬磁性相の稀土類の主成分として有用である。又、過急冷された元々永久磁石でない合金を焼なます時間および温度を所望通り永久磁石特性を得るようコントロールできることが明らかであるように思われる。迅速なより高温の焼なましは焼分残留磁気を減少するものの極めて高い保磁力を達成するために使用することが出来るようである。他方、より低温の迅速焼なましを用いると、15キロエルステッドを超える保磁力においてもなお残留磁気を増大することによりエネルギー積を最大にする傾向を有する可能性がある。

実施例30

第41図は、REがプラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ランタン、セリウム、テルビウム或いはジスプロシウムである $\text{RE}_{0.15}(\text{Fe}_{0.85}\text{B}_{0.05})_{0.95}$ 合金についての減磁曲線を示す。各合金中においては、1種

類の稀土類のみが使用された。即ち、これらの稀土類元素は合金試料を形成するために互に混ぜ合わされることはなかつた。各合金は $v_s = 30 \text{ m/s}$ で回転する急冷ホイール上にほぼ 675 ミクロン 径の噴出オリフィスを通して溶融スピニングされた。形成されたままの合金の各々は 1 キロエルステッド 未満の保磁力を有し、過急冷されていた。これらの合金試料を 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度において示差熱走査熱量計中において 950°K の最大温度で焼なました。

これらの試めされた稀土類元素の中で高い保磁力、残留磁気及びエネルギー積を有する焼なまし合金を形成したものはプラセオジム及びネオジムのみであつた。サマリウム及びランタンはかなり傾斜の大きい残留磁気曲線と共に極めて僅かな保磁力を示した。セリウムは幾らかの保磁力及び残留磁気を示した。テルビウムは低い保磁力及び極めて低い残留磁気を示した。純粋なプラセオジム及びネオ

(71)

表 1 は実施例 3 1 及び 3 2 で示された合金の組成、固有保磁力、残留磁気及びエネルギー積を示す。

ジム合金以外のものは、いずれも極めて強力な永久磁石を作成するに適した特性を示さなかつたが、その他の稀土類元素のヒステリシス特性は軟質磁性その他の磁性用途に極めて有用であり得る磁性材料を提供する可能性がある。

実施例 3 1

第 4 2 図は、 $(\text{Nd}_{0.8}\text{RE}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$ 合金中の異つた稀土類元素を、ネオジムとどのような稀土類元素の合計量にたいして 20% 置換させた場合の影響である。これらの 80% のネオジム及び 20% のその他の稀土類元素の合金の各々は実施例 3 0 と同様にして溶融スピニングされ加工された。 20% のジスプロシウム、プラセオジム及びランタンの置換は良好な永久磁石特性を有する合金を形成した。テルビウム含有合金は磁力計で測定し得る以上の保磁力を有した。サマリウム含有合金は 8 キロガウス を越える残留磁気及び約 6 キロエルステッド の保磁力を示した。

(72)

表 1

組 成	$H_{cl} (\times 10^6)$	$B_r (\text{kG})$	$(BH)_{max}$
$\text{La}_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	0	0	0
$(\text{Nd}_{0.8}\text{La}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	11.6	7.8	12.1
$\text{Ce}_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	22	3.4	1.3
$(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	13.0	7.5	11.0
$(\text{Nd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	12.3	7.8	11.2
$\text{Pr}_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	16.8	7.7	12.4
$(\text{Nd}_{0.8}\text{Pr}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	15.7	7.7	11.9
$\text{Sm}_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	1.8	6.0	2.6
$(\text{Nd}_{0.8}\text{Sm}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	5.7	8.3	9.82
$\text{Tb}_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	1.2	0.3	0.1
$(\text{Nd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	>20	6.7	9.8
$(\text{Nd}_{0.8}\text{Tb}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	15.8	7.7	11.6
$\text{Dy}_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	1.5	0.3	0.1
$(\text{Nd}_{0.8}\text{Dy}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{Ba}_{0.135})_{0.865}$	18.3	6.8	9.90

(73)

—313—

(74)

これらのデータから、コバルトが本発明合金中約40%の量まで鉄と交換可能であることがわかる。クロム、マンガン及びニッケルは合金の硬質磁性特性を劣化させる。

表3に示す如く、ネオジム-鉄-ホウ素合金に少量の元素ジルコニウム及びチタンを添加した。これらの合金組成物は実施例30と同様に熔融スピニング及び加工を行つた。少量(約1%原子%)のこれらの元素の含有は更に良好な硬質磁性合金を形成した。ジルコニウムの添加は、実質的に基体合金の固有保磁力を増大する傾向を有した。

表 3

組 成	H_{cl} (kOe)	B_r (kG)	$(BH)_{max}$
$Nd_{0.135}(Fe_{0.916}Zr_{0.010}Ba_{0.055})_{0.955}$	18.5	7.25	10.9
$Nd_{0.135}(Fe_{0.916}Ti_{0.010}Ba_{0.055})_{0.955}$	16.5	7.25	10.3

(79)

実施例 3 3

$Nd_{0.135}(Fe_{0.935}Ba_{0.055})_{0.955}$ 合金中のホウ素の置換を行つた。置換元素としては、表4に示す如く、炭素、アルミニウム、ケイ素、リン及びゲルマニウムが含まれた。これらの合金は上記実施例30と同様に熔融スピニング及び加工が行われた。炭素以外の全てについて、得られた合金は磁性エネルギー積を有しなかつた。炭素のみが0.9メガガウスエルステッドの僅かなエネルギー積を示したが、固有保磁力及び残留磁気は低い値を有した。

表 4

組 成	H_{cl} (kOe)	B_r (kG)	$(BH)_{max}$
$Nd_{0.135}(Fe_{0.935}C_{0.055})_{0.955}$	0.75	2.25	0.9
$Nd_{0.135}(Fe_{0.935}Al_{0.055})_{0.955}$	0	0	0
$Nd_{0.135}(Fe_{0.935}Si_{0.055})_{0.955}$	0	0	0
$Nd_{0.135}(Fe_{0.935}P_{0.055})_{0.955}$	0	0	0
$Nd_{0.135}(Fe_{0.935}Ge_{0.055})_{0.955}$	0.2	0.1	0

(81)

—315—

(82)

以上の実施例は本発明の好ましい実施態様を示したものである。本発明の $RE-Fa-B$ 合金の保磁力、残留磁気及びエネルギー積の組合わされた永久磁石特性は配向 $SmCo_5$ 及び Sm_2Co_{17} 磁石を用いてのみ従来達成されてきた特性に匹敵するものである。Pr、Nd 及び Fa はサマリウム及びコバルトよりもより安価であるのみならず、本発明の磁性合金は永久磁石への加工がより容易であり且つ安価である。

幾つかの実施例からのデータを編集することにより、示された磁性特性を有する主たる相が形成する組成範囲は十分に広いことが示される。 $RE_{1-x}(Fa_{1-y}By)_x$ 合金について、 x は好ましくは 0.5 ~ 0.9 の範囲であり、 y は約 0.005 ~ 0.1 の範囲にある。合金の残部は好ましくは鉄である。鉄の約 40% までには有意な磁性特性の損失なくコバルトと置換することができる。ネオジム及びプラセオジウムは稀土類元素主成分として十分に交換可能

(83)

最高エネルギー積の直接急冷合金についての SEM データはミクロ構造中のクリスタライ 成いは粒子が十分に規則正しい形状を有することを示している。磁性データはまた安定な Nd-Fa-B 金属間相が高い対称性を有することを示唆している。これに対する証拠は、残留磁気対飽和磁化の高い比率である。電子顕微鏡分析及び TEM データは更に磁性に寄与する可能性のある未同定の第二相の少量の存在を示唆している。

直接冷却及び過急冷され焼なまされた合金リボンには生成時には磁性的に等方性である。これは、リボンが任意の方向に同一の強度で磁化され及び減磁化されることにより証拠付けられる。しかしながら、もし単一最適磁区径粉末粒子成いはクリスタライトそのものが結晶学的に好ましい磁化軸に沿って配向されるならば、ここに報告された磁性エネルギー積よりもずっと高いエネルギー積を有する高度に磁性的に異方性の合金を得る可能性があ

(85)

であるように思われる。その他の稀土類元素例えばサマリウム、ランタン、セリウム、テルビウム及びジスプロシウムはおそらく全稀土類元素の約 40% の量まで、磁性相の結晶構造の破壊成いは永久磁石性の実質的損失なしにネオジム及び/またはプラセオジムと混合することができる。その他の稀土類元素を添加することにより減磁曲線を意図的に変性することができる。

実験データから永久磁性特性を最大化するためのほぼ最適の Nd-Fa-B 及び Pr-Fa-B 合金の名目組成はほぼ $RE_{0.155}(Fa_{0.955}Ba_{0.955})_{0.955}$ 成いは三成分元素の原子分率で表現して $RE_{0.155}Fa_{0.900}Ba_{0.950}$ 、ホウ素にたいして規準化して $RE_{24}Fa_{144}B_1$ である。本発明の試料は実際には酸化物や窒化物のような或る種の微量不純物質を含有する市販の構成成分から調製された。より純度の高い成分が使用されるならば、組成、特に Nd と Fa-B との組合わせとの比は多分僅かに変わるであろう。

(84)

る。

安定な磁性相の特性を記述するために、はじめに X 線回折データについて研究され、さらに中性子回折データが得られた。第 33 図に見られるように、最適磁性エネルギー積を持つた溶融スピニングされたりボンの X 線回折データは、広範囲の結晶学的配列性の単一相の原料インゴットのパターンの対応ピークよりも広がったピークを持つている。したがってインゴット合金にたいする CuK- α フォード-間隔パターンが、主要磁性相の結晶構造の決定に用いられた。X 線パターンは、室温における格子定数が $a = 8.78$ オングストローム、 $c = 12.18$ オングストロームである正方晶系結晶構造を強く示唆している。

そこで、エヌ・ヘンリーおよびケー・ロンステール (N. Henry and K. Lonsdale) 編の書籍 (International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 1, Kynoch, Birmingham 1952) にしたがって磁性相の見掛け上

(86)

の正方晶系のクリスタライトの空間群について検討する努力がなされた。最も確からしいものとして空間群 $P4_2/mnm(4136)$ が選ばれた。その理由はそれが多くの原子サイト (atomic sites) を持っておりそのうちのいくつかは占有度が高い (high occupancy) からである。

この $P4_2/mnm$ 構造におけるネオジムと大部分の鉄の原子の位置を見出すために、 673°K で $\text{Nd}_{0.135}(\text{Fe}_{0.865}\text{B}_{0.005})$ の式を持った溶融スピニングされた合金リボンの粉について中性子回折のデータがとられた。この温度はキュリー温度以上であり、したがって観察された散乱は核のみにより磁気的な分散によるものではない。Nd、Fe および B の原子の種々の原子位置を仮定して、合成的に中性子回折データを発生させるために、リートベルド (H.M. Rietveld: Journal of Applied Crystallography Vol 2, 頁 65 (1969)) の開発にもとづくコンピュータプログラムが

(87)

称サイトと位置をまとめて示す。

第 5 表

原子	占有	対称位置	座 標		
			x	y	z
Nd	4	f	0.273	0.273	0.0
Nd	4	g	0.128	-0.128	0.0
Fe	16	k_1	0.227	0.564	0.870
Fe	16	k_2	0.036	0.356	0.175
Fe	8	j_1	0.099	0.099	0.203
Fe	8	j_2	0.686	0.686	0.751
Fe	4	o	0.0	0.0	0.391
Fe	4	c	0.0	0.5	0.0
B	4	g	0.364	-0.364	0.0

(89)

用いられた。

第 4 6 (a) 図は実測された中性子回折データを示し、第 4 6 (b) 図は高温中性子データに最もよく対応する計算されたスペクトルを示し、第 4 6 (c) 図は実測データと計算データの差を示している。この適合度指数は 1.17 パーセントであり、一方統計学的不確定性は 8.8 パーセントである。単位格子当りについて第 4 6 (b) 図と関連づけられる式は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_4$ であり、また計算された密度は $7.69/\text{cm}^3$ であり、この密度は実測値とよく一致する。このことは、本発明の磁性合金の主要な相の原子組成式が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}_4$ であることを意味するであろう。計算されたデータはホウ素原子の数と位置については感度はよかつた。8 個の Nd 原子が f と g のサイト (site) を占め、56 個の鉄原子が k_1 、 k_2 、 j_1 、 j_2 、o および c のサイトを占め、4 個のホウ素原子が g のサイトを占めることがわかつた。第 5 表に、計算されたパターンを発生させた対

(88)

第 4 7 図は 4 個の単位格子 (unit cells) の底面、 $Z = 0$ における原子の排列を示す。面より上の $Z = 0.16$ および 0.84 (C の単位) に鉄原子の六方晶系のゆがんだ (puckered) 配列が存在する (第 4 8 図)。第 4 9 図は $Z = 0.25$ および 0.75 の位置での鉄原子の層を示す。第 5 0 図は $Z = 0.34$ および 0.66 の平面へ投影された鉄の網を示す。第 5 1 図は c 軸の中央、 $Z = 0.5$ にある Nd、Fe および B 原子を含んだ平面を示す。第 5 2 図は 1 個の単位格子全体を眺めた図である。六方晶系の鉄の網目のゆがみを強調するために c 軸は拡大されている。好ましい磁化軸、すなわち最高の磁気異方性を示す排列の軸は結晶学的 c 軸である。

合金を急速に固化させると、合金のミクロ構造中の個々のクリスタライトまたは粒子が最適単一磁区の大きさとほぼ同じかまたはそれより小さくなる条件が与えられるものと考えられる。最適の磁区の大きさは平均直径約

40-50ナノメータと信じられている。約20-400ナノメータの範囲の大きさのクリスタライトを含む合金が永久磁性を示す。これより小さいクリスタライト(<20ナノメータ)は加熱して、クリスタライトの最適磁区の大きさまでの成長を促進することができると。

最適のクリスタライトの大きさの合金を作り得る経路には、(1)熔融スピニングのような、急冷速度の制御された工程によつて溶融物から直接に急冷による、(2)最適単一磁区の大きさよりも小さいクリスタライトを持つたマイクロ構造を持つように過急冷したのちに、加熱プロセスにより最適単一磁区の大きさ付近までへのクリスタライトの成長を促進する、の方法がある。

以上要約すると、本発明者は稀土類元素のネオジム及びプラセオジム、遷移金属元素の鉄、及び少量のホウ素元素に基づく新規且つ極めて強力な磁性合金を見出した。RE - Fe

(91)

明したが、その他の形態も容易に当業者により適応させることが可能である。従つて、本発明の範囲は特許請求の範囲によつてのみ制限されるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、急冷表面の線速度(V_s)の函数としての磁化された熔融スピニングされた $Nd_{0.4}(Fe_{1-y}B_y)_{0.6}$ 合金の室温固有保磁力のプロットである。

第2図は急冷表面の線速度に対する、熔融スピニングされ磁化された $Nd_{0.25}(Fe_{1-y}B_y)_{0.75}$ 合金の室温固有保磁力のプロットである。

第3図は急冷表面の線速度(V_s)の函数としての熔融スピニングされ磁化された $Nd_{0.15}(Fe_{1-y}B_y)_{0.85}$ 合金の室温固有保磁力のプロットである。

第4図は急冷表面の線速度の函数としての熔融スピニングされ磁化された $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ 合金の室温固有保磁力のプロットである。

(92)

系中へのホウ素の含有は、高い見かけキュリー温度を有する平衡相の安定化、より高価な稀土類元素成分に対して許容される鉄のより高い比率、最適微細結晶マイクロ構造磁性相の形成される広い急冷速度範囲、及び過急冷合金を焼なまして最適微細結晶マイクロ構造を形成する能力などを含む多くの明らかな利点がある。形成される結晶相は又限られた量の多くのその他の成分の置換を許容する。

この磁性合金の主要相はa軸の長さが約8.78オングストロームであり、c軸の長さが約12.18オングストロームである正方晶系結晶構造を持つていようである。この相の組成は、中性子回折分析で決定されたとおり $RE_2Fe_{14}B_1$ である。本発明者はまた新しい種類の永久磁石の製造に適した形の本発明の合金を効率的に経済的に作る手段をも発見した。これらの磁石は多くの工業面に用途が見出されるであろうと期待される。

以上、本発明の特別の実施態様に則して説

(92)

第5図は急冷表面の線速度の函数としての熔融スピニングされた $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ 合金の室温における残留磁束密度Brのプロットである。

第6図は、急冷表面の線速度の函数としての熔融スピニングされた $Nd_{0.25}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.75}$ の減磁曲線である。

第7図は19 kOe及び45 kOeの初期磁化場に対する熔融スピニングされた $Nd_{0.2}(Fe_{0.95}B_{0.04})_{0.8}$ 合金の減磁曲線である。

第8図は熔融スピニングされた $Nd_{0.25}(Fe_{1-y}B_y)_{0.75}$ 合金の減磁曲線を示す。

第9図は急冷表面の線速度の函数としての磁化された $Pr_{0.4}Fe_{0.6}$ 及び $Pr_{0.4}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.6}$ 合金の室温固有保磁力のプロットである。

第10図は熔融スピニングされた $Nd_{0.15}(Fe_{1-y}B_y)_{0.85}$ 合金の減磁曲線を示す。

第11図はネオジム含量の函数としての $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ のエネルギー積、残留磁気及び保磁力のプロットであり、第12図は

(94)

ネオジム含量の函数としての $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ 合金の保磁力を示す。

第13図は、急冷時の $Nd_{0.135}(Fe_{0.946}B_{0.054})_{0.865}$ 合金の熔融スピニングされたリボンの破断表面の走査電子顕微鏡写真であり、これらの写真は自由表面、内部及びリボンの急冷表面においてとられたものである。

第14図は第13図の熔融スピニングされた $Nd_{0.135}(Fe_{0.946}B_{0.054})_{0.865}$ 合金に対する減磁曲線 (M対H及びB対H) を示す。

第15図は熔融スピニングされた $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ 合金の減磁曲線を示す。

第16図は295K及び450Kの間の数個の異なる温度における熔融スピニングされた $Nd_{0.33}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.67}$ についての減磁曲線を示す。

第17図は295K及び450Kの間の数個の異なる温度における熔融スピニングされた $Nd_{0.15}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.85}$ についての減磁曲線を示す。

(95)

らの試料についてとられた熔融スピニングされた $Nd_{0.25}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.75}$ についてのX線スペクトルを示す。

第24図は、80°K/分の加熱速度においてとられた $Nd_{0.25}(Fe_{1-y}By)_{0.75}$ 合金に対する示差熱走査熱量測定記録を示す。

第25図は、熔融スピニング急冷速度 $V_s = 30$ 及び 15 m/s に対し、80°K/分の加熱速度でとられた $Nd_{0.15}(Fe_{0.85})_{0.15}$ 、 $Nd_{0.15}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.85}$ 及び $Nd_{0.15}(Fe_{0.91}B_{0.09})_{0.85}$ の示差熱走査熱量測定記録を示す。

第26図は改個の永久磁石に対する典型的減磁曲線及びそれらの最高磁気エネルギー積の値を示す。

第27図は、 $Nd_{1-x}(Fe_{1-y}By)_x$ 合金にホウ素を添加することとキュリー温度への影響を示す。

第28図は、30及び15 m/sの急冷ホイール速度で熔融スピニングされその後約850°Kにおいて30分間焼なまされた

(97)

第18図は温度の函数として3個のネオジム-鉄-ホウ素合金についての固有保磁力の基準化された対数値をプロットするものである。

第19図は数個のネオジム-鉄-ホウ素合金に対する残留磁気の温度依存性を示すプロットである。

第20図は数個の異なるホウ素添加量における熔融スピニングされた $Nd_{0.25}(Fe_{1-y}By)_{0.75}$ に対する磁化の温度依存性をプロットするものである。

第21図は、温度函数として数個の熔融スピニングされた $Nd_{1-x}(Fe_{0.95}B_{0.05})_x$ 合金の磁化をプロットするものである。

第22図は、約20度及び65度の間での2θの値に対する熔融スピニングされた $Nd_{0.15}(Fe_{1-y}By)_{0.85}$ 合金に対する代表的X線スペクトルを示す。

第23図は合金のリボンの急冷表面に配置した材料及び急冷表面から離れた自由表面か

(96)

$Nd_{0.15}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.85}$ 試料の相対保磁力を示すプロットである。

第29図は、初め $V_s = 30 \text{ m/s}$ において熔融スピニングされ急冷され、次いで160°K/分の傾斜速度で $T_s = 950^\circ\text{K}$ の最大焼なまし温度に昇温され、0、5、10及び30分間保持された $Nd_{0.14}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.86}$ に対する減磁曲線を示す。

第30図は、 $V_s = 27.5$ 及び 30 m/s のホイール速度で熔融スピニングされ急冷され、160°及び40°K/分の傾斜速度で焼なまされた $Nd_{0.14}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.86}$ 合金に対する減磁曲線の比較である。

第31図は $Nd_{0.14}(Fe_{0.95}B_{0.05})_{0.86}$ 合金に対する急冷表面の線速度の函数としての最大エネルギー積のプロットである。丸印は急冷時の合金の曲線を形成するのに対し、四角印、三角印及び黒丸印は示された V_s 値において熔融スピニングされ、その後165°K/分の傾斜速度で1000、975及び950°Kの

(98)

最大温度に焼なまされた材料を示す。

第32図は、数個の急冷表面線速度における $\text{Nd}_{0.135}(\text{Fe}_{0.946}\text{B}_{0.054})_{0.865}$ 合金の減磁曲線であり、又特別の V_s に対する最大エネルギー値を示すものである。

第33図は、数個の異つた急冷表面速度 (V_s) において溶融スピニングされ急冷された $\text{Nd}_{0.135}(\text{Fe}_{0.946}\text{B}_{0.054})_{0.865}$ のインゴットと合金のX線粉末回折パターンを示す。

第34図は、 $V_s = 19$ 、 20.5 及び 35 m/s において急冷された合金について 160°K/分 の加熱速度でとられた $\text{Nd}_{0.135}(\text{Fe}_{0.946}\text{B}_{0.054})_{0.865}$ 合金の示差熱走査熱量測定の結果を示す。

第35図は先ず $V_s = 20.5 \text{ m/s}$ の急冷表面線速度で急冷され、次いで 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度で最大温度 950 、 975 及び 1000°K に焼なまされた $\text{Nd}_{0.135}(\text{Fe}_{0.946}\text{B}_{0.054})_{0.865}$ 合金の減磁曲線であり、各々について最大エネルギー値を示す。

(99)

35 m/s の急冷表面線速度において急冷され、 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度において 950°K 最大温度において焼なまされた $\text{Nd}_{0.135}(\text{Fe}_{0.946}\text{B}_{0.054})_{0.865}$ 合金に対する減磁曲線である。

第40図は、 $V_s = 30 \text{ m/s}$ の急冷表面線速度で溶融スピニングされ、その後 160°K/分 の傾斜速度で 900 、 925 及び 975°K の最大温度に焼なまされた $\text{Pr}_{0.135}(\text{Fe}_{0.935}\text{B}_{0.065})_{0.865}$ 合金の減磁曲線である。

第41図は、 $V_s = 30$ の急冷表面線速度で溶融スピニングされ、急冷され次いで 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度において最高温度 950°K で焼なまされた $\text{RE}_{0.135}(\text{Fe}_{0.935}\text{B}_{0.065})_{0.865}$ のプロットであり、式中 RE はプラセオジム、ネオジム、サマリウム、ランタン、セリウム、テルビウム及びジスプロシウムである。

第42図は、 $V_s = 30 \text{ m/s}$ の急冷線速度において、溶融スピニング及び急冷され、

すものである。

第36図は $V_s = 35 \text{ m/s}$ である他は第35図と同様な曲線である。

第37図は、急冷表面の線速度 $V_s = 30 \text{ m/s}$ の場合の溶融スピニングされた $\text{Nd}_{0.14}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.86}$ 合金のリボンの破断表面に沿ってとられた3個の走査電子顕微鏡写真である。これらのSEMは自由表面近傍、中心部及びリボンの急冷表面の微細構造を映わすものである。

第38図は、初め $V_s = 30 \text{ m/s}$ の急冷線速度で急冷された後 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度で 950°K の最大温度において焼なまされた $\text{Nd}_{0.14}(\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05})_{0.86}$ 合金の溶融スピニングされたリボンの破断表面に沿ってとられた3個の走査電子顕微鏡写真であり、これらのSEMは自由表面、中心部及びリボンの急冷表面の近傍でとられたものである。

第39図は、初め $V_s = 29$ 、 20.5 及び

(100)

次いで 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度で 950°K の最高温度に焼なまされた $(\text{Nd}_{0.8}\text{RE}_{0.2})_{0.135}(\text{Fe}_{0.935}\text{B}_{0.065})_{0.865}$ 合金の減磁曲線である。

第43図は、 $V_s = 30 \text{ m/s}$ の急冷速度で溶融スピニングされ、 160°K/分 の傾斜速度で 950°K の最高温度に焼なまされた $\text{Nd}_{0.135}(\text{TM}_{0.935}\text{B}_{0.065})_{0.865}$ 合金の減磁曲線であり、 TM は鉄、コバルト及びニッケルである。

第44図は初め $V_s = 30 \text{ m/s}$ の急冷表面速度で溶融スピニングされ、 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度で 950°K の最高温度に焼なまされた $\text{Nd}_{0.135}(\text{Fe}_{0.841}\text{TM}_{0.094}\text{B}_{0.065})_{0.865}$ 合金の減磁曲線であり、 TM はコバルト、ニッケル、クロム、マンガン及び銅である。

第45図は、初め $V_s = 30 \text{ m/s}$ の急冷表面速度で溶融スピニングされ、次いで 160°K/分 の加熱及び冷却傾斜速度で

(102)

950°Kの最大温度に焼なまされた $\text{Nd}_{0.135}$ ($\text{Fe}_{0.784}\text{TM}_{0.187}\text{B}_{0.065}$) $_{0.865}$ 合金の減磁曲線であり、式中 TM はコバルト、ニッケル、クロム及びマンガンである。

第46図は溶融スピニングされた $\text{Nd}_{0.135}$ ($\text{Fe}_{0.945}\text{B}_{0.055}$) $_{0.865}$ の673°Kでとられた中性子回折パターン、名目の原子組成式 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ にたいする計算によるパターン、および測定値と計算値の差のプロットである。

第47図は中性子回折データから求められた $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の結晶構造の底面 ($Z=0$) における4個のセル中の原子の配列を示す。

第48図は $Z=0.16$ および 0.84 (c 軸基準) によつて規定される平面に最も近い原子の投影図である。

第49図は $Z=0.25$ および 0.75 の面の原子の排列である。

第50図は $Z=0.34$ および 0.66 によつて規定される平面に最も近い原子の投影図である。

(103)

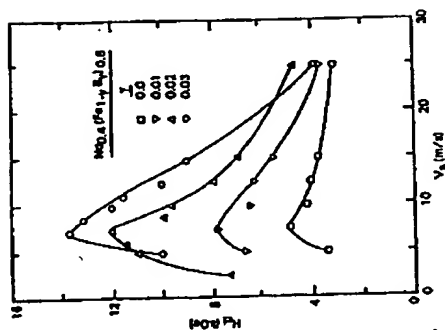


Fig. 1

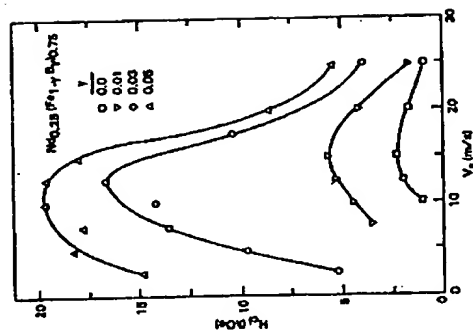


Fig. 2

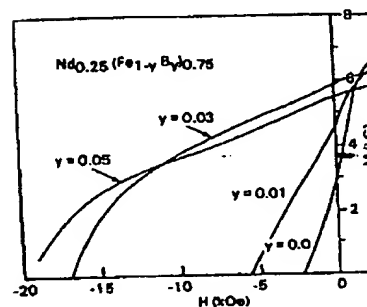
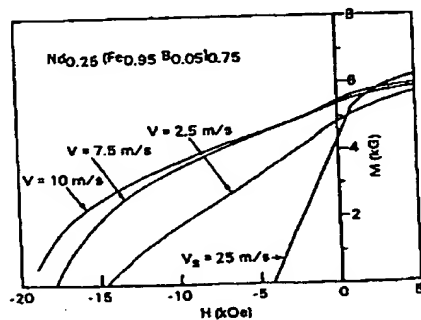
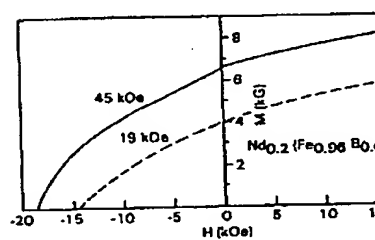
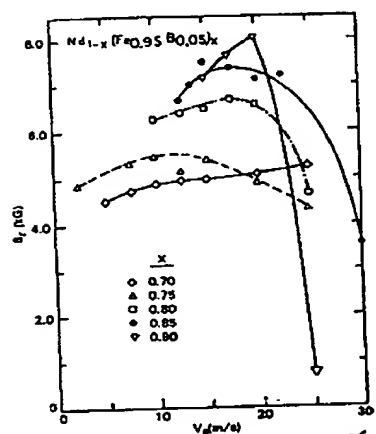
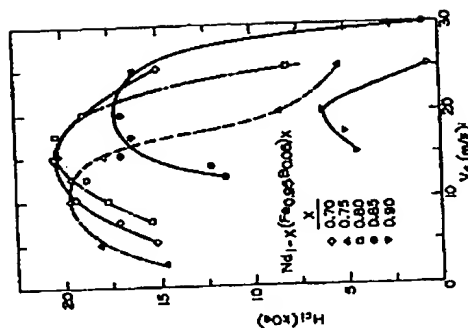
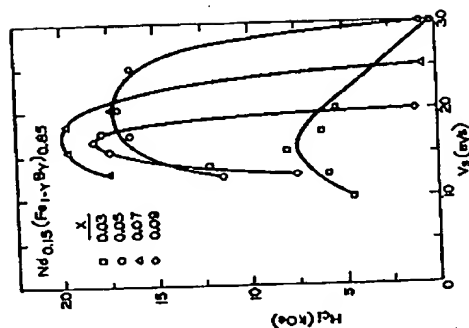
第51図は $Z=0.5$ の面での原子の排列を示す。

第52図は四面体の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の完全なユニットセルを、六角形の鉄の網目のゆがんでいる状態を示すため c 軸の長さをひき伸ばして示している。

出 願 人 : ゼネラル モーターズ
コーポレーション

代 理 人 : 岡 部 正 夫
安 井 幸 一
栗 林 賢
井 上 義 雄
加 藤 伸 晃
加 藤 一 男
中 山 健 一

(104)



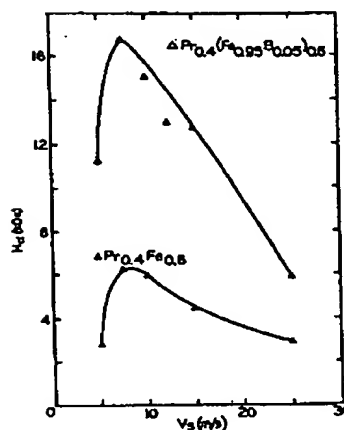


Fig. 9

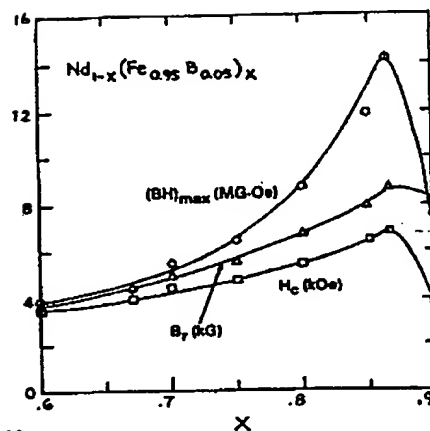


Fig. 11

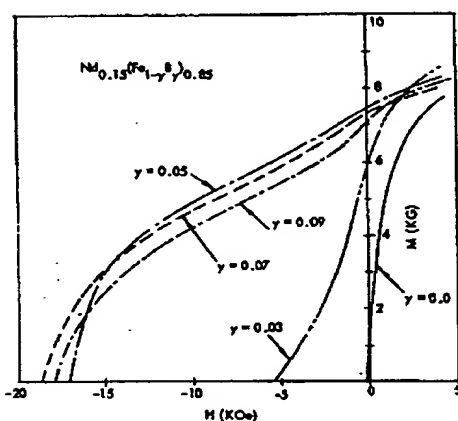


Fig. 10

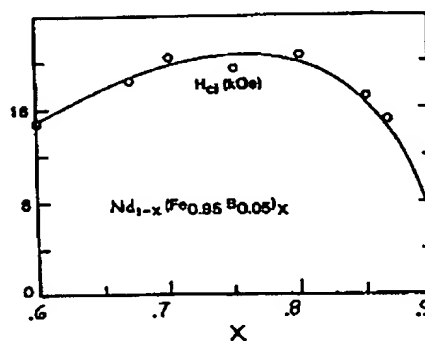


Fig. 12



Fig. 13

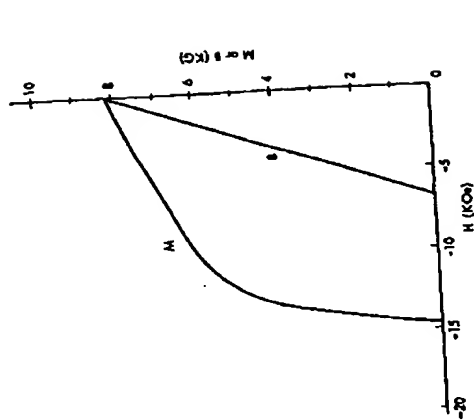


Fig. 14

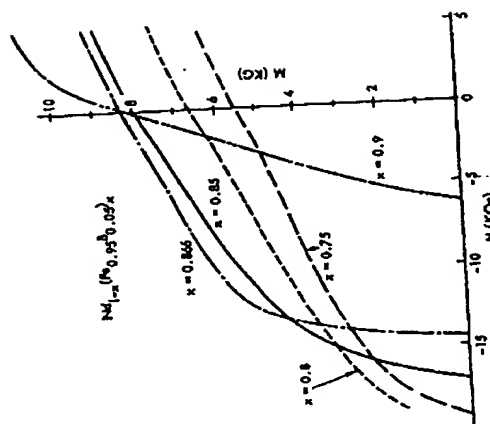


Fig. 15

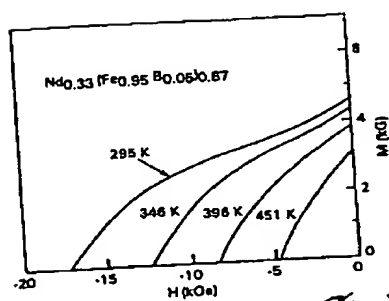


Fig. 16

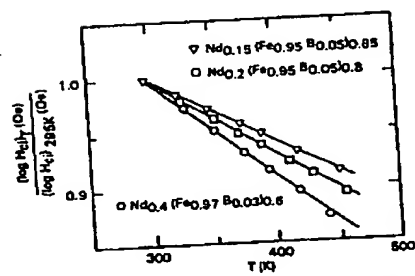


Fig. 18

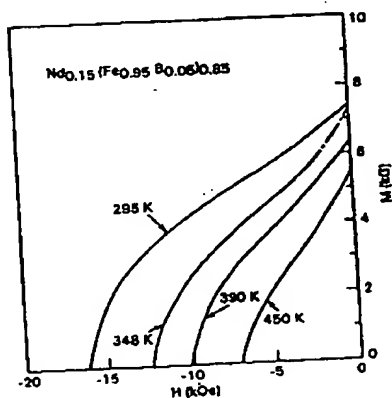


Fig. 17

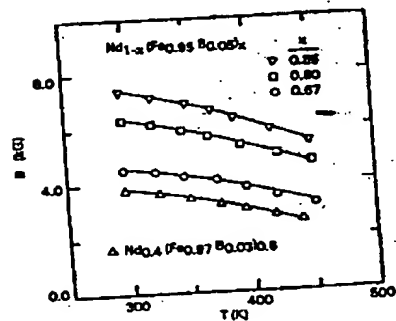


Fig. 19

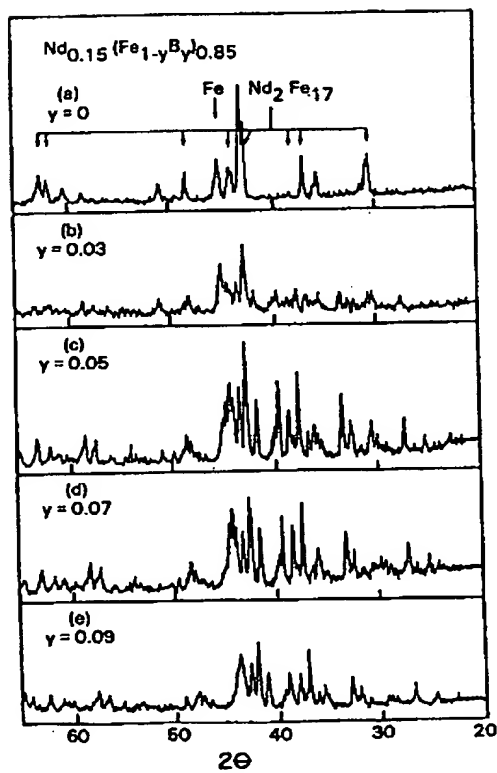
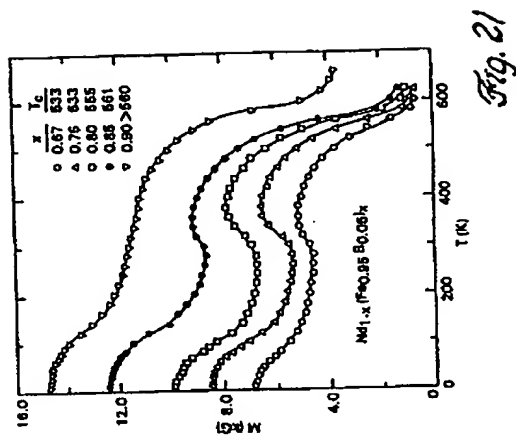
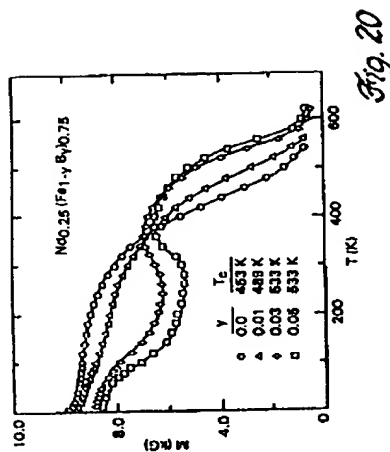


Fig. 22

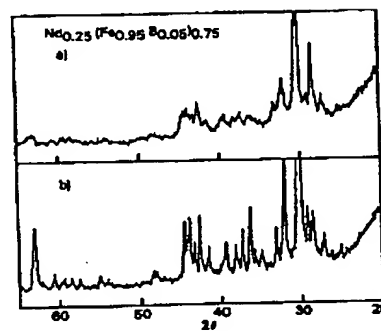


Fig. 23

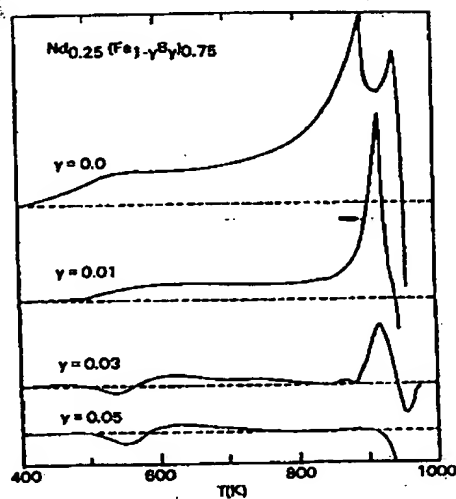


Fig. 24

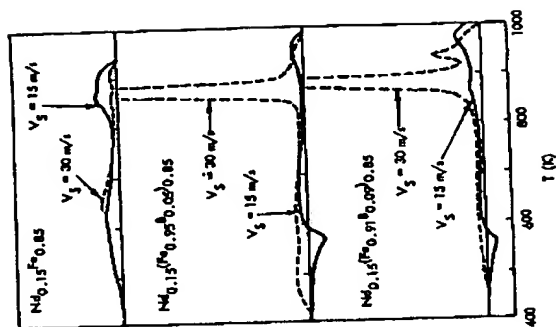


Fig. 25

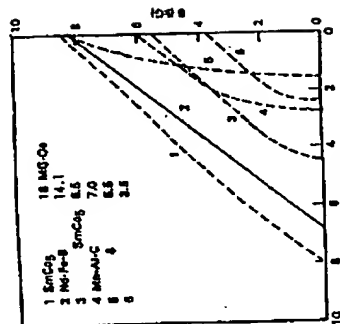


Fig. 26

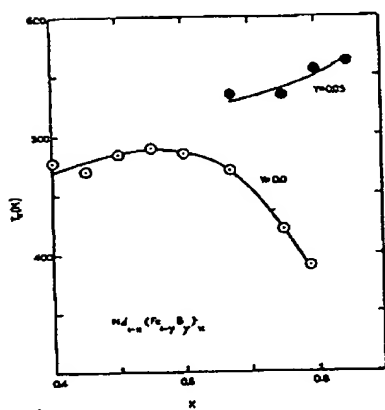


Fig. 27

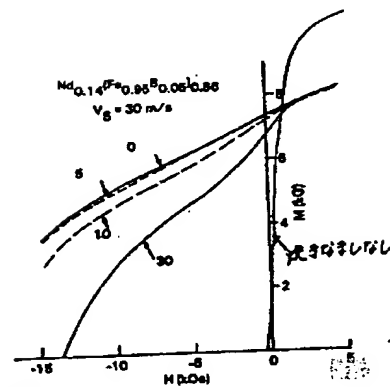


Fig. 29

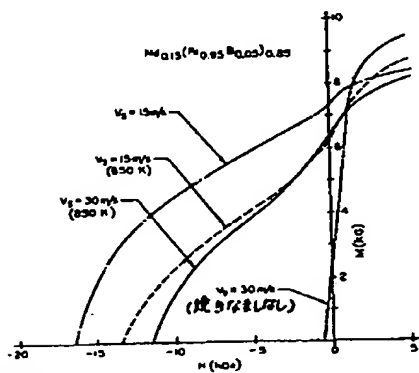


Fig. 28

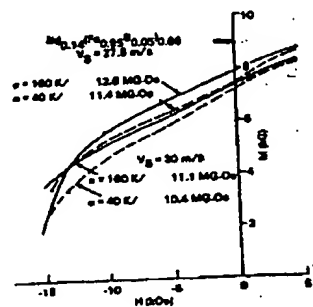


Fig. 30

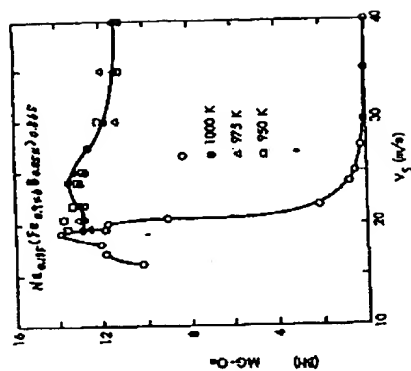


Fig. 31

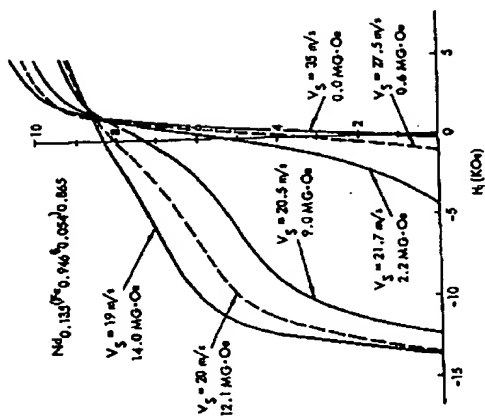


Fig. 32

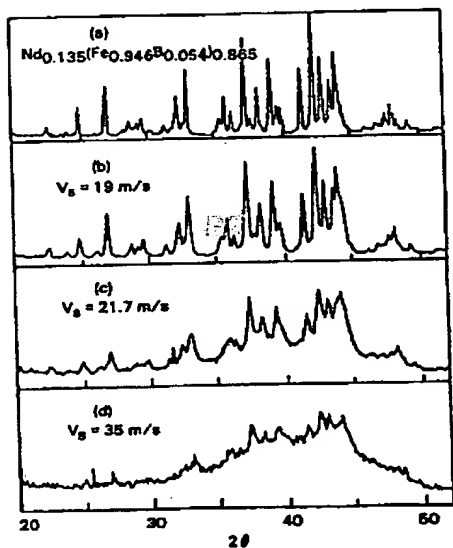


Fig. 33

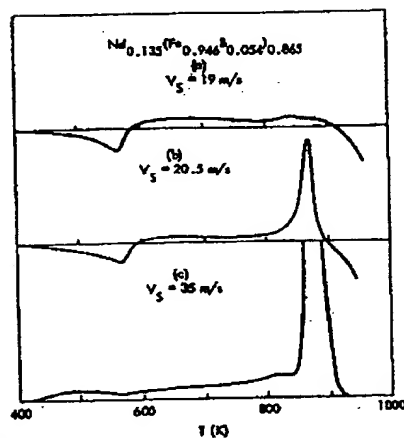


Fig. 34

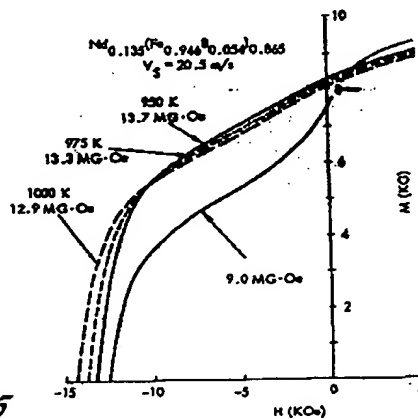


Fig. 35

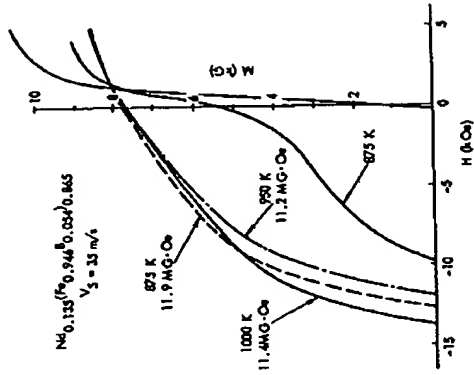


Fig. 36

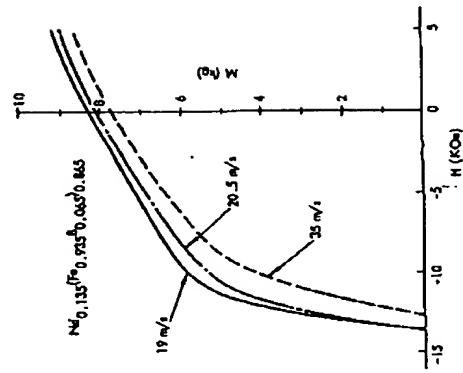


Fig. 39

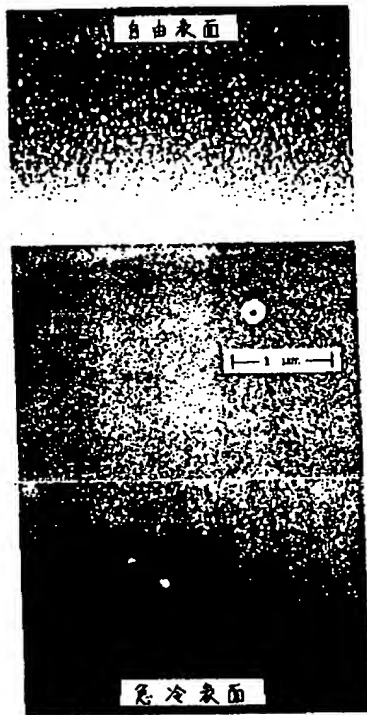


Fig. 37



Fig. 38

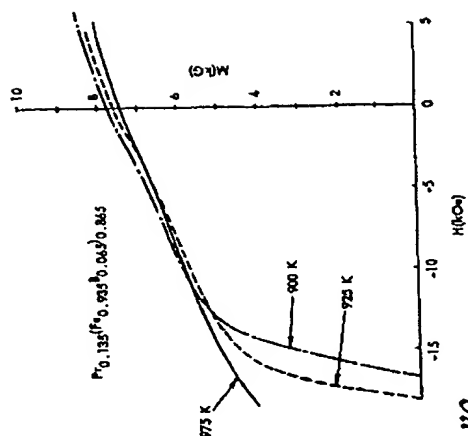


Fig. 40

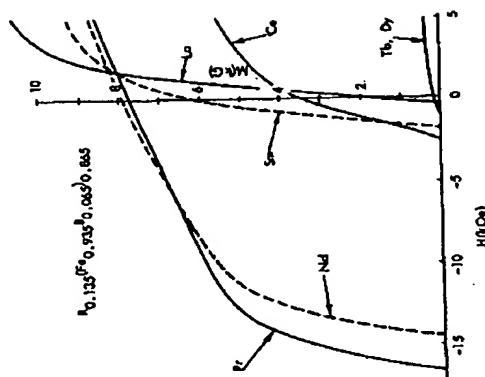


Fig. 41

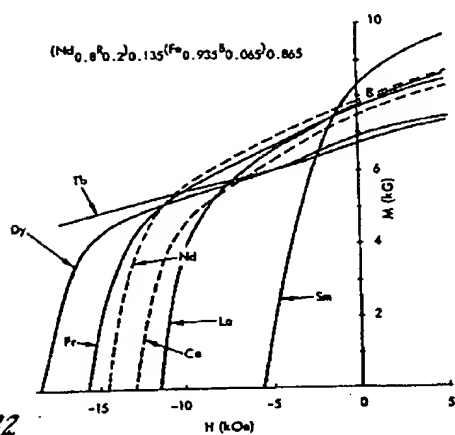


Fig. 42

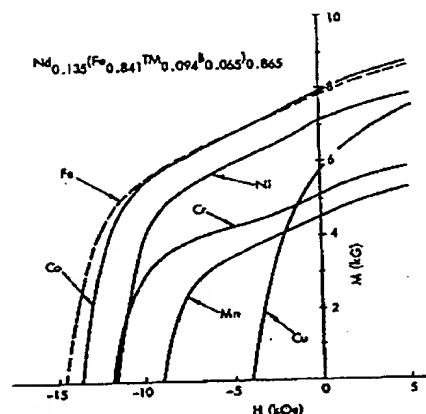


Fig. 44

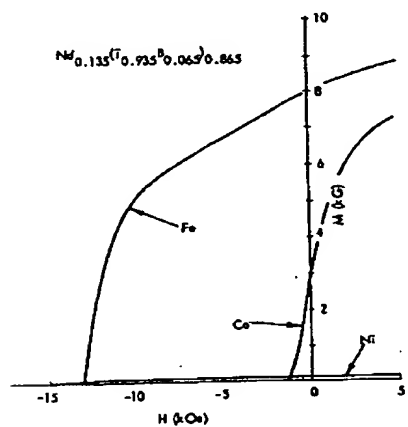


Fig. 43

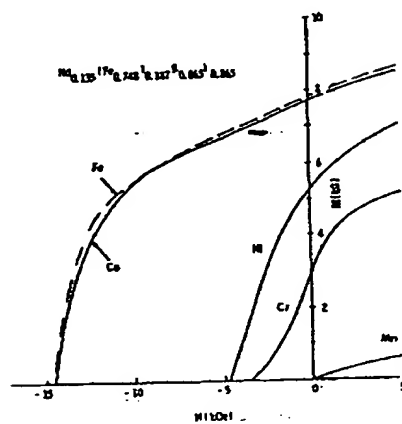


Fig. 45

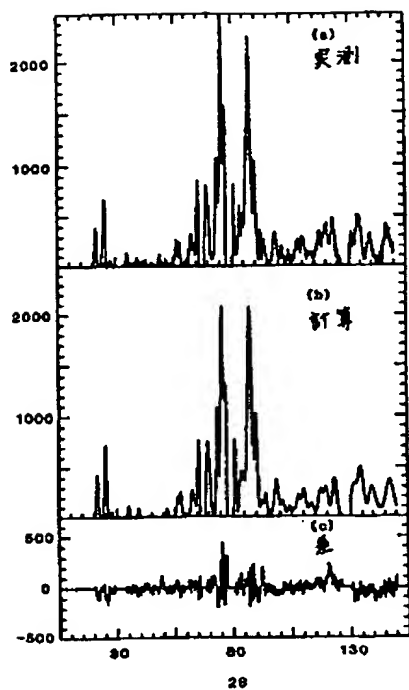


Fig. 46

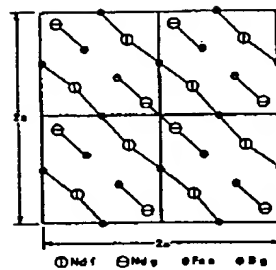


Fig. 47

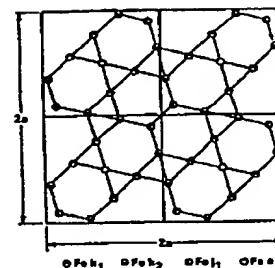


Fig. 48

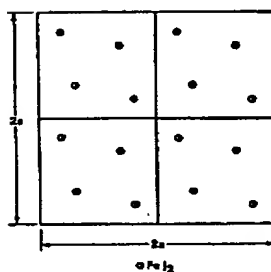


Fig. 49

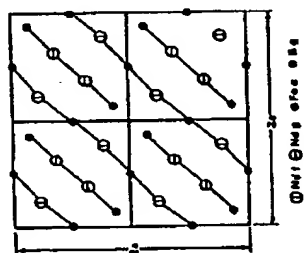


Fig. 51

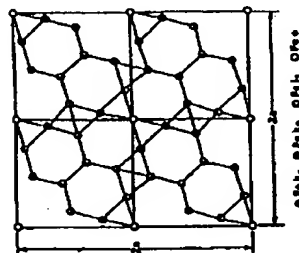


Fig. 50

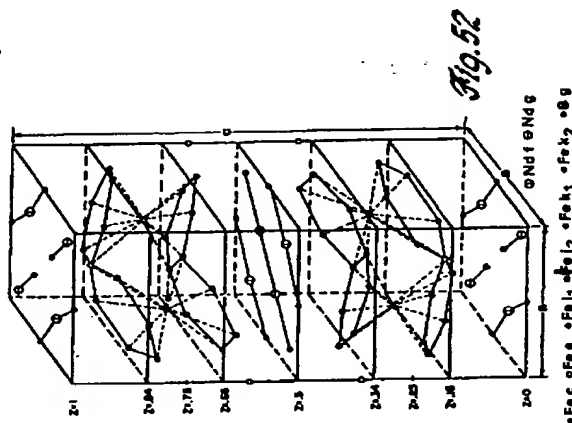


Fig. 52